Optisch aktive und inaktive semicyklische 1,5-Diketone.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Curt Striegler
aus Grimma.

Rosswein i. S.
Druck von Adolph Haubold.
1905.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 26. Mai 1905.

Der Prokanzellar.
Seeliger.

Vorliegende Arbeit wurde im ersten chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Stobbe

gestatte ich mir auch an dieser Stelle für die mir stets in liebenswürdiger Weise zu teil gewordene Unterstützung den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Ebenso gedenke ich an dieser Stelle des verstorbenen

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Johannes Wislicenus

dem ich stets dankbare Erinnerung bewahren werde.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545805_0091

Inhalts-Verzeichnis.

Seite.

Einleitung 11

I. Theoretischer Teil 17

II. Experimenteller Teil 45

A. Anlagerung von β-Methylcyklohexanon an Piperonylidenacetophenon 47

a) Die Ausgangsmaterialien 47

1. Das β-Methylcyklohexanon 47

2. Kondensation von 1 Mol. Methylhexanon mit 1 Mol. Piperonal: Gewinnung des Monopiperonylidenmethylcyklohexanons 49

3. Kondensation von 1 Mol. Methylhexanon mit 2 Mol. Piperonal: Gewinnung des 2.6-Dipiperonyliden-3-methylcyklohexanon-1. 51

4. Darstellung des Piperonylidenacetophenons 52

5. Einwirkung von Semicarbazid auf das Piperonylidenacetophenon 53

6. Einwirkung von Hydroxylamin auf das Piperonylidenacetophenon 54

b) Gewinnung semicyklischer 1,5-Diketone durch Addition von β-Methylcyklohexanon an Piperonylidenacetophenon. Eingehende Untersuchung derselben, sowie ihrer Derivate 55

1. Kondensation von Methylhexanon mit Piperonylidenacetophenon mit Hilfe von Natronlauge: Gewinnung der beiden stereoisomeren 1,5-Diketone 55

2. Einwirkung von Semicarbazid auf die stereoisomeren semicyklischen 1,5-Diketone: Gewinnung der entsprechenden β-3-Methylcyklohexanonylpiperonylacetophenonsemicarbazone 59

a) Das Disemicarbazon des A-Diketons 59

b) Das Disemicarbazon des Iso-Diketons 60

3. Einwirkung von Hydroxylamin auf die stereoisomeren semicyklischen 1,5-Diketone 60

a) Auf das A-Diketon 60

b) Auf das Iso-Diketon 62

α) 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. des Diketons . . 62

β) Hydroxylamin im Überschuss 62

4. Gewinnung des α-Phenyl-γ-piperonyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolins 64

a) Aus den Oximen 64

b) Aus den Diketonen 65

5. Reduktion der stereoisomeren semicyklischen 1,5-Diketone. — Bildung der stereoisomeren 1,9-Dioxy-1-phenyl-3-piperonyl-7-methylhydrindene 67
a) Reduktion des A-Diketons 67
α) Mit Natriumamalgam 67
β) Mit Zinkstaub und Eisessig 68
γ) Mit Jodwasserstoff und Phosphor 69
b) Reduktion des Iso-Diketons 69
α) Mit Natriumamalgam 69
β) Mit Zinkstaub und Eisessig 70
γ) Mit Jodwasserstoff und Phosphor 70
6. Einwirkung von Semicarbazid auf die stereoisomeren 1,9-Dioxy-1-phenyl-3-piperonyl-7-methylhydrindene 70
a) Auf das Stereoisomere vom Fp. 66—68° 70
b) Auf das Stereoisomere vom Fp. 83—84° 72
7. Oxydation des A-Diketons 72
a) Mit Kaliumpermanganat 72
b) Mit konzentrierter Salpetersäure 72
c) Mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung 73
8. Trockene Destillation der beiden stereoisomeren 1,5-Diketone 74
a) Unter gewöhnlichem Druck 74
b) Unter vermindertem Druck 75
9. Versuche der Spaltung der beiden stereoisomeren 1,5-Diketone mit alkoholischer Kalilauge 76
10. Versuche der Racemisierung der stereoisomeren Diketone . 77
11. Versuche der Anlagerung von β-Methylcyklohexanon an Piperonylidenacetophenon bei Gegenwart von Piperidin und Diäthylamin 80
B. Anlagerung von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon . 81
1. Das Cyklopentanon 81
2. Kondensation von Cyklopentanon mit Anisaldehyd: Gewinnung des 2,5-Dianisylidencyklopentanons 82
3. Kondensation von Cyklopentanon mit Piperonal: Gewinnung des 2,5-Dipiperonylidencyklopentanons 82
Nachweis von Cyklopentanon 83
4. Kondensation von Piperonylidenacetophenon mit Acetophenon: Gewinnung des Piperonylidendiacetophenons 84
5. Einwirkung von Cyklopentanon auf Piperonylidenacetophenon bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin . . . 85
6. Einwirkung von Semicarbazid auf das rohe, ölige 1,5-Diketon: Gewinnung des β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenondisemicarbazons 86
7. Spaltung des Disemicarbazons: Gewinnung des β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenons 88

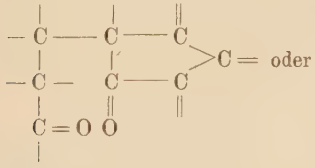
8. Einwirkung von Hydroxylamin auf das rohe, ölige Additionsprodukt 89
a) Gewinnung des Monoxims des β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenons 89
b) Gewinnung des Dioxims des β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenons 89
9. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das rohe, ölige 1,5-Diketon: Gewinnung des 2-Phenyl-4-piperonylpyrhydrindens 90
Das Chlorhydrat des 2-Phenyl-4-piperonylpyrhydrindens . 91
Das Sulfat des 2-Phenyl-4-piperonylpyrhydrindens . . . 92
Das Pikrat des 2-Phenyl-4-piperonylpyrhydrindens . . . 92
10. Kondensation von β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon mit Piperonal 93
11. Kondensation von β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon mit Anisaldehyd 95
12. Kondensation von β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon mit Benzaldehyd 97
13. Der Körper $C_{37}H_{32}O_7$ (Fp. 275°) 98
C. Anlagerung von Cyklopentanon an Anisylidenacetophenon . . 100
1. Darstellung des Anisylidenacetophenons 100
2. Einwirkung von Semicarbazid auf das Anisylidenacetophenon: Gewinnung des Anisylidenacetophenonsemicarbazons . 101
3. Einwirkung von Cyklopentanon auf Anisylidenacetophenon bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin: Gewinnung des β-Cyklopentanonyl-anisylacetophenons 102
4. Einwirkung von Semicarbazid auf das rohe, ölige 1,5-Diketon: Gewinnung des β-Cyklopentanonylanisylacetophenondisemicarbazons 103
5. Darstellung des 2-Phenyl-4-anisylpyrhydrindens 104
Das Hydrochlorat des 2-Phenyl-4-anisylpyrhydrindens . . 105
Das Sulfat des 2-Phenyl-4-anisylpyrhydrindens 106
Das Pikrat des 2-Phenyl-4-anisylpyrhydrindens 106
6. Der Körper $C_{32}H_{28}O_4$ (Fp. 191—192°) 106
7. Kondensation von Anisylidenacetophenon mit Acetophenon: Gewinnung des Anisylidendiacetophenons 108
8. Der Körper $C_{37}H_{36}O_5$ (Fp. 225—228°) 109
D. Versuche der Addition von Cyklopentanon an Zimmtsäureäthylester 110
E. Versuche der Addition von Cyklopentanon an Zimmtsäurenitril 112
Zusammenfassung 113

Einleitung.

Unter semicyklischen 1,5-Diketonen sind nach Stobbe[1]) solche Diketone zu verstehen, deren Carbonyle sich in 1,5-Stellung zu einander befinden und deren eine Carbonylgruppe sich in der Kohlenstoffkette, die andere dagegen in einem Kohlenstoffringe befindet.

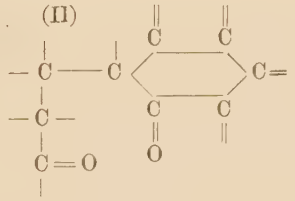
Je nachdem sich dieser Ring aus 5 oder aus 6 Kohlenstoffatomen zusammensetzt, liegt den bisher beschriebenen semicyklischen 1,5-Diketonen eines der beiden folgenden Formelskelette zu Grunde:

(I)



oder

(II)



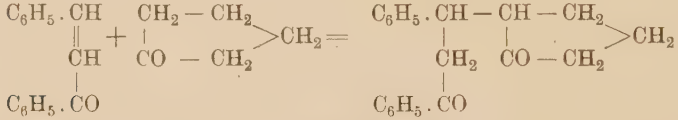
Man gelangt leicht zu solchen Diketonen durch Anlagerung cyklischer Monoketone an α, β-ungesättigte Ketone.

Arbeiten von Stobbe[1]), sowie Volland[2]) und Heller[3]) haben ergeben, dass sich z. B. das Cyklopentanon bei Gegenwart alkoholischer Mittel leicht an die Doppelbindung eines α-β-ungesättigten Ketons, an das Benzylidenacetophenon, anlagert. Dieses Ringketon verhält sich also ebenso, wie die gewöhnlichen Ketone und wie Verbindungen mit sogenannter

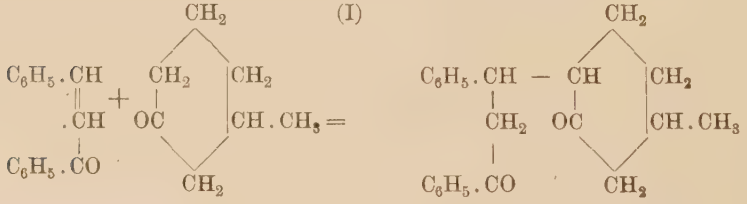
[1]) Ber. 35, 1445 (1902).
[2]) Dissertation, Leipzig 1903.
[3]) Ber. 35, 1447 (1902), Dissertation, Leipzig 1904.

„saurer Methylengruppe“, deren Additionsvermögen an α,β-ungesättigte Säureester bereits früher vielfach festgestellt werden konnte.[1])

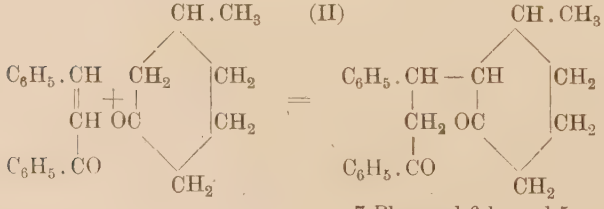
So wurde das erste semicyklische 1,5-Diketon, das 6-Phenacyl-5-benzylcyklopentanon-1 [2]), das man auch als β-Cyklopentanonylbenzylacetophenon bezeichnen kann und dessen Struktur dem Schema (I) (S. 11.) entspricht, erhalten nach der Gleichung:



Durch Anlagerung von β-Methylcyklohexanon an Benzylidenacetophenon musste nach der Theorie die Entstehung mehrerer isomerer 1,5-Diketone möglich sein, vor allem war die Bildung zweier Strukturisomerer zu erwarten, was aus den folgenden Gleichungen hervorgeht:



7-Phenacyl-6-benzyl-3-methyl-cyklohexanon.



7-Phenacyl-6-benzyl-5-methyl-cyklohexanon.

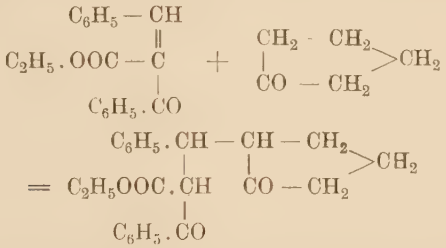
[1]) Man vergleiche: St. v. Kostanecki, A. Cornelsen und G. Rossbach, Ber. 29, 241, 1488, 2245 (1896), H. Stobbe, Ber. 34, 653 (1901), sowie die dortigen Literaturangaben.

[2]) Ber. 35, 1446; Ber. 35, 3973 (1902) H. Volland, Dissertation.

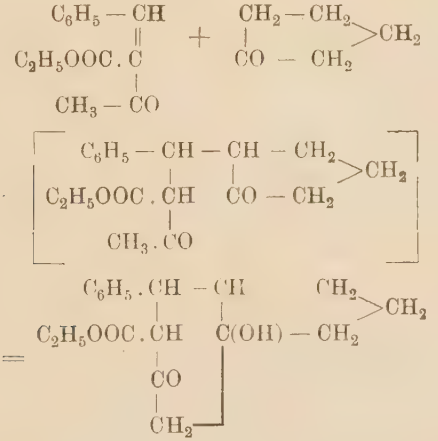
Welcher dieser beiden möglichen Formeln das von Stobbe und Heller (a. a. O.) beschriebene Diketon entspricht ist bisher noch nicht festgestellt worden.

Auch an andere α-β-ungesättigte Carbonylverbindungen vermögen sich die erwähnten Ringketone anzulagern. Jedoch ist das Reactionsprodukt vermutlich nicht immer ein semicyklisches 1,5-Diketon. So konnte Cruikshanks[1]) folgendes nachweisen:

Cyklopentanon addiert sich bei Gegenwart alkalischer Mittel an Benzalbenzoylessigester und an Benzalacetessigester, doch entsteht nur im ersten Falle ein wahres 1,5-Diketon,



während im zweiten die Bildung eines bicyklischen Ketonalkohols einzutreten scheint: (Vergl. S. 22 und 35)

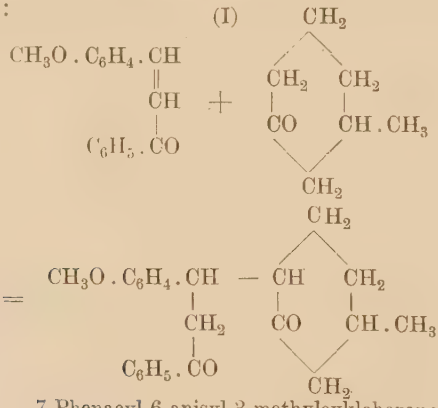


Im Anschluss an diese Arbeiten hatte Louis Demure[2])

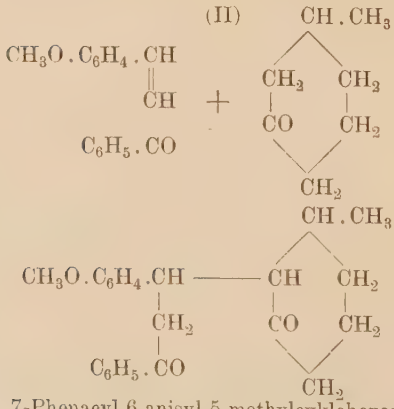
[1]) Dissertation, Leipzig 1904, S. 11 und folgende.

[2]) Nach persönlichen Mitteilungen des Herrn Professor Stobbe.

im Wintersemester 1902/03 im hiesigen ersten chemischen Universitäts-Laboratorium Versuche angestellt das β-Methylcyklohexanon an Anisylidenacetophenon zu addieren. Diese hatten ein befriedigendes Resultat ergeben, indem festgestellt werden konnte, dass sich das Ringketon äusserst leicht bei Gegenwart verdünnter wässriger Natronlauge an das ungesättigte Keton anlagert. Nach Cruikshanks[1]), der die Reaktion, wie die durch dieselbe gebildeten Produkte genauer studiert hat, entstehen hierbei zwei isomere Körper, deren Bildungen entsprechend den folgenden Gleichungen erwartet werden kann:



7-Phenacyl-6-anisyl-3-methylcyklohexanon.

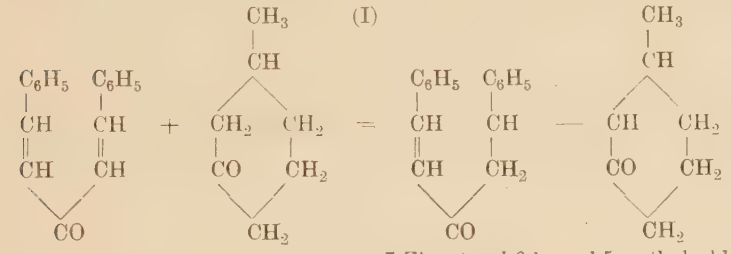


7-Phenacyl-6-anisyl-5-methylcyklohexanon.

[1]) Diss. S. 21.

Allerdings steht noch nicht fest, ob die beiden isomeren Diketone verschiedene Struktur besitzen, oder ob sie strukturidentisch sind, welch' letzteres jedoch entsprechend meinen späteren Ausführungen sehr wahrscheinlich ist. (Vergl. S. 26).

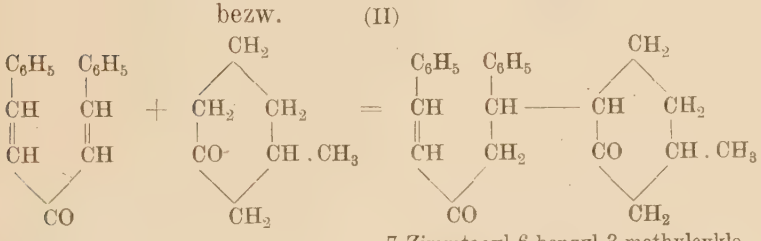
Auch an das Dibenzylidenaceton lagert sich Methylhexanon an.[1]) Es ist nur ein Körper isoliert worden, dessen Analyse darauf schliessen lässt, dass nur ein Molekul des Methylhexanons in Reaktion getreten ist:[2])



(I)

7-Zimmtacyl-6-benzyl-5-methylcyklohexanon.

bezw.



(II)

7-Zimmtacyl-6-benzyl-3-methylcyklohexanon.

Weitere Untersuchungen über semicyklische 1,5-Diketone sind bisher nicht veröffentlicht worden.

---

[1]) Cruikshanks, Diss. S. 23.

[2]) Ausser den oben citierten Synthesen findet sich noch eine weitere von H. Goldschmidt und E. Kisser (Ber. 20, 489 (1887)) in der Literatur beschrieben. Genannte Forscher erhielten durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Acetessigester und Carvon ein chlorhaltiges Produkt, den Chlortetrahydrocarvonylacetessigester (8-Chlorterpan-2-on-6-ylacetessigester), dessen Konstitutionsformel dem Schema (II) (Vergl. S. 11) entspricht:

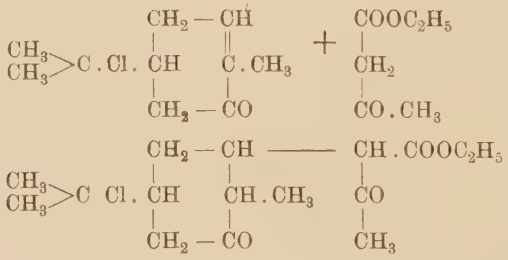
Herr Professor Dr. Stobbe beauftragte mich nun zu untersuchen, ob sich das Cyklopentanon und das β-Methylcyklohexanon auch an andere, bisher nicht verwendete, α-β-ungesättigte Ketone anlagern würden.

Ich wählte hierfür:

1. das Piperonylidenacetophenon
2. das Anisylidenacetophenon

und prüfte das Verhalten beider ungesättigten Ketone gegen Cyklopentanon, sowie des ersteren gegen Methylhexanon.

Die von mir bei den Versuchen mit Methylhexanon erhaltenen semicyklischen 1,5-Diketone wurden nach den verschiedensten Richtungen studiert. Es gelang mir ihre Konstitution sicher festzustellen. Besonderer Wert wurde auch auf das Verhalten dieser Diketone gegen das polarisierte Licht gelegt.



Es handelt sich hier um die Addition einer Verbindung mit sogenannter „saurer Methylengruppe“ an ein ungesättigtes Keton, dessen Doppelbindung sich in α-β-Stellung zur Ketogruppe befindet. Diese Reaktion kann also gewissermassen als eine Umkehr der Stobbe'schen Methode aufgefasst werden.

Die Goldschmidt'schen Versuche sind später von P. Rabe (Ber. 32, 84 (1899)) (Vergl. auch Ber. 36, 225 (1903)) wiederholt worden und P. Rabe und K. Weilinger (Ber. 36, 234 (1903), Ber. 37, 1667 (1904)) haben die Gewinnungsweise dieses semicyklischen 1,5-Diketons modificiert, sowie die Konstitution desselben bewiesen.

I.

Theoretischer Teil.

Bei den ersten Versuchen der Anlagerung cyklischer Ketone an Benzylidenacetophenon wurde als Kondensationsmittel Natronlauge benutzt. Der Umstand, dass diese, ebenso wie Natriumäthylat, besonders bei den Kondensationen mit Cyklopentanon, Nebenreaktionen bewirkt, beeinträchtigte die Ausbeuten an den zu erwartenden Produkten wesentlich. Das entstandene 1,5-Diketon konnte aus den öligen Reaktionsprodukten nicht direkt isoliert werden, sodass dessen Reindarstellung erst durch Spaltung des aus dem Öl erhaltenen Disemicarbazons gelang. [1])

Da diese Gewinnungsweise als sehr kostspielig und umständlich bezeichnet werden muss, ist es mit grosser Freude zu begrüssen, dass eine viel bequemere Methode aufgefunden wurde, [2]) welche auf der Verwendung eines secundären Amins, des Diäthylamins an Stelle des Natriumhydrates bez. Natriumäthylates beruht. Mit Hilfe dieses neuen Darstellungsverfahrens ist es meist leicht möglich innerhalb kurzer Zeit grössere Mengen des semicyklischen 1,5-Diketons in guter Ausbeute zu erhalten. In einigen Fällen konnte das Diäthylamin auch durch Piperidin oder Piperidinkarbonat ersetzt werden. [3])

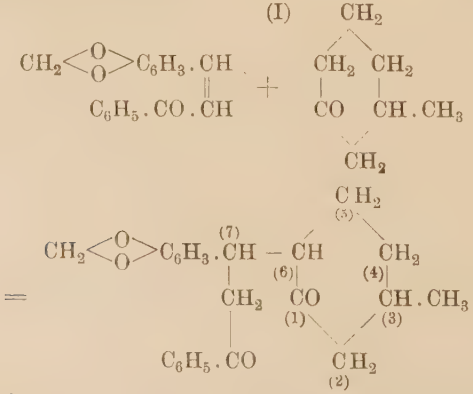
Bei den Kondensationen von Benzylidenacetophenon mit β-Methylcyklohexanon war eine Modifizierung der Arbeitsmethode unnötig. Hier wurde schon innerhalb einiger Tage [4])

[1]) Stobbe, Ber. 35, 1446 (1902)
[2]) Stobbe und Volland, Ber. 35, 3973 (1902).
[3]) Vergl. Cruikshauks, Diss. S. 25, 28 33, 37 und 51.
[4]) M. Heller, Diss. S. 25.

in guter Ausbeute (50 % der Theorie) ein Diketon erhalten, bei Verwendung von Natronlauge als Kondensationsmittel. Zu vermuten war, dass sich in den Mutterlaugen leichter lösliche Isomere befinden würden, doch ist es bisher nicht möglich gewesen solche zu isolieren.

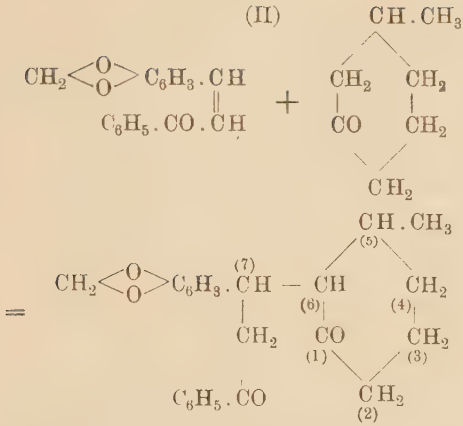
A.

Von Louis Demure[1]) (Vgl. auch S. 13.) war bereits festgestellt worden, dass sich das β-Methylcyklohexanon an das Piperonylidenacetophenon bei Gegenwart von Natronlauge mit grosser Leichtigkeit anlagert. Es wurden Gemische zweier isomerer Diketone erhalten, aus denen mit Hilfe fraktionnierter Kristallisation zwei verschiedene Ketone abgeschieden werden konnten. Die von mir ausgeführten und später (Vgl. S. 56.) beschriebenen Versuche bestätigen diese Angaben Demure's. Ich konnte ebenfalls zwei Isomere isolieren, das eine vom Schmelzpunkt 152—154° — ich bezeichne dieses nach einem Vorschlag des Herrn Professor Stobbe als das A-Diketon — das andere vom Schmelzpunkt 137—139°: das B-Diketon oder Isodiketon. Es haben also Reaktionen stattgefunden, welche durch eine der beiden folgenden Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden können:



β-3-Methylcyklohexanonyl-piperonylacetophenon.
(7-Phenacyl-6-piperonyl-3-methyl-cyklohexanon-1).

[1]) Nach persönlichen Mitteilungen des Herrn Professor Stobbe.



β-5-Methylcyklohexanonyl-piperonylacetophenon.[1])
(7-Phenacyl-6-piperonyl-5-methylcyklohexanon-1).

Die Diketonnatur der erhaltenen Körper geht zunächst aus ihrem Verhalten gegen Semicarbazid hervor. Beide geben mit diesem Reagenz in alkoholischer Lösung nach dem Thiele'schen Verfahren[2]) Disemicarbazone.

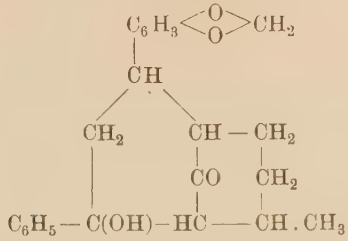
Mit Hydroxylamin müssten sie demnach Dioxime liefern. Tatsächlich gibt auch das Isodiketon mit überschüssigem Hydroxylamin ein Dioxim. Wenn aus dem A-Diketon bei der analogen Reaktion nur ein Monoxim entsteht,[3]) so dürfte

[1]) Nach den Untersuchungen von Auwers, Knoevenagel, Michael, Vorländer, v. Kostanecki und Stobbe (Vgl. Stobbe, Ann. 314, 112 (1899), Ber. 34, 653 (1901)) treten bei solchen Anlagerungen stets die Reste der Karbonylverbindungen an das β-ständige Kohlenstoffatom der ungesättigten Verbindung. Die Angabe der obigen Gleichungen erweist sich sonach als gerechtfertigt.

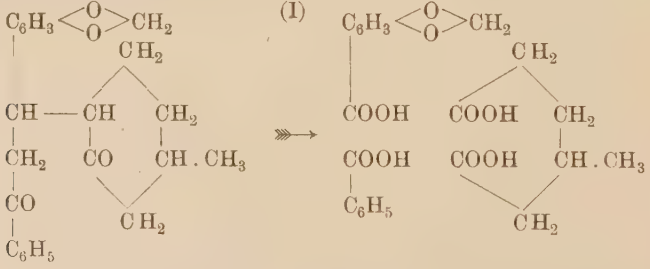
[2]) Vergl. H. Meyer, Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. II. Aufl. Berlin 1904, S. 99.

[3]) Ähnliche Beobachtungen haben auch Volland (Dissert. S. 39 u. 40) und Heller (Dissert. S. 26) gemacht, trotzdem auch in diesen Fällen unzweifelhaft feststeht, dass es sich um wahre 1,5-Diketone handelt. Vgl. H. Stobbe, Ber. 35, 3974 (1902). Vgl. auch: Kehrmann, Ber. 21, 3318 u. 3321 (1888). J. pr. (2) 40, 259 (1889); Beckmann, A. 252, 14 (1889); Hantzsch, B. 23, 2772 (1890); Feith u. Davies, B. 24, 3546 (1891); Baum, B. 28, 3207 (1895); V. Meyer, B. 29, 830 (1896).

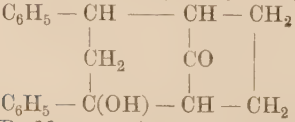
dieses merkwürdige Verhalten durch Gründe sterischer Art bedingt sein. Es liegt also keine Veranlassung vor diesem Diketon etwa — wie dies Rabe [1]) vorgeschlagen hat — die Formel eines bicyklischen Ketoenols zu erteilen, wie etwa die folgende:



Es erübrigt sich nunmehr noch die Konstitution der beiden Diketone festzustellen. Wie bereits erwähnt (Vergl. S. 20 u. 21.) kommen zwei verschiedene Strukturformeln in Frage. Man konnte erwarten, dass die Entscheidung hierüber durch die Untersuchung ihrer Oxydationsprodukte erfolgen würde. Bekanntlich hat die Erfahrung gelehrt, dass oxydierende Mittel leicht am tertiären Kohlenstoffatom angreifen. [2]) Es müsste also in diesem Falle eine Sprengung des Ringes, wie auch der Seitenkette erfolgen, sodass bei Zugrundelegung der Formel (I) β-Methyladipinsäure:



[1]) Ber. 36, 225 (1903). Für die auf S. 11 angegebene Formel des β-Cyklopentanonylbenzylacetophenons wäre hiernach zu setzen:

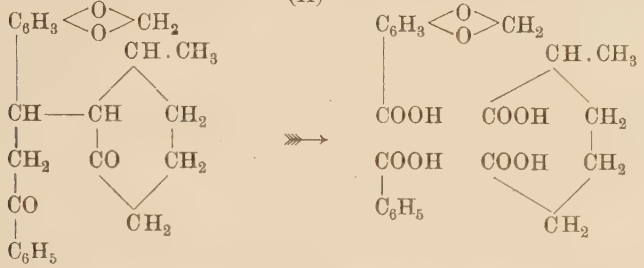


Vergl. dagegen: E. Knoevenagel, Ber. 36, 2118 (1903).

[2]) R. Meyer, Ann. 219, 234 (1883), H. Stobbe, Ann. 314, 112 (1899), W. Markownikoff, Ber. 33, 1909 (1900).

und bei Zugrundelegung von Formel (II) α-Methyladipinsäure

(II)



neben den aromatischen Säuren entstehen würden. Als geeignetstes Oxydationsmittel erwies sich Chromsäure. Mit Hilfe derselben wurde aus dem A-Diketon eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure erhalten vom Schmelzpunkt 86—87°, welche sich in wässeriger Lösung als schwach rechtsdrehend erwies und deren Identität mit der vielfach untersuchten β-Methyladipinsäure unzweifelhaft feststeht. In der Literatur finden sich für diese Säure die nachfolgend verzeichneten Schmelzpunkte angegeben:

Arth	A. ch. [6] 7, 455 (1886)	86—87,5°
Beckmann u. Mehrländer	A. 289, 367 (1887) / Diss. Lpzg. 1887, S. 19	86°
Semmler	B. 25, 3515 (1892)	84,5°
„	B. 26, 2256 (1893)	82—83°
Göckel	Diss. Lpzg. 1893 S. 30	79°
Wagner	B. 27, 1646 (1894)	93—94,5°
Manasse und Rupe	B. 27, 1818 (1894)	88,5 - 89°
Tiemann und Schmidt	B. 29, 908, 925 (1896)	84—85°
Wallach	A. 296, 122 (1896)	81—83°
v. Baeyer und Oehler	B. 29, 30 (1896)	89°
Barbier und Bouveault	C. r. 122, 673 (1896)	95°
Speransky	Chem. Ztg. 25, 1039 (1901) / C. 1902, I, 1294	84° (bez. 91°)
Markownikoff	C. 1903, II, 288	78—83° (bez. 90,5—91°)
Noges und Irving	J. am. Soc. 25 (7), 1093 (1903) / C. 1903 II, 1425.	89,2°

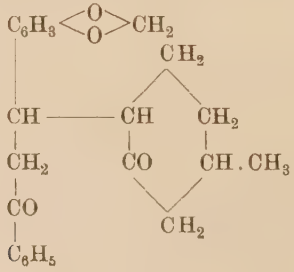
Der Schmelzpunkt der α-Methyladipinsäure liegt dagegen bedeutend niedriger. Er wird wie folgt angeführt:

Markownikoff	B. 33, 1909 (1900)	52—53°
Mellor	J. Chem. Soc. 79 (1), 130 (1901)	63°
Montemartini	B. 28 [2], 985 (1895)	62—63° bez. 63—64°
	Gazz. chim. 26 (2), 279 (1896)	
	B. 29, 2058 (1896)	
Bone und Perkin jun.	J. Chem. Soc. 67 (1), 108 (1895)	64°
Bouveault	Bull. Soc. 26 (2), 1023 (1895)	60°
Prjewalski	C. 1903, II, 23.	57,5—61,5°

Man ersieht hieraus ohne weiteres, dass der Schmelzpunkt der von mir erhaltenen Säure demjenigen gleich ist, welcher von Arth und auch von Beckmann und Mehrländer (a. a. O.) für die β-Methyladipinsäure angegeben ist.

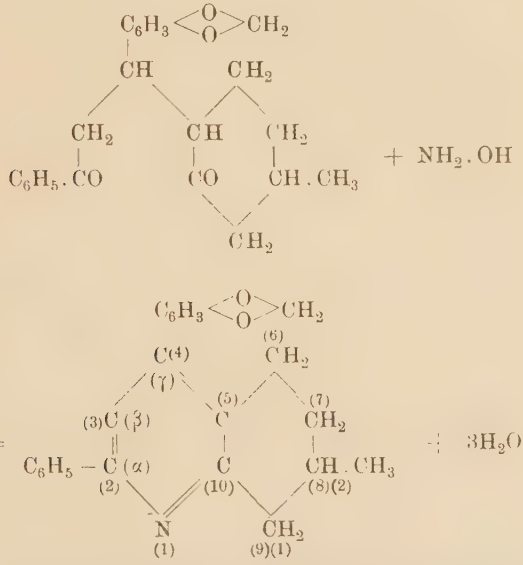
Ich konnte aber die Säure auch durch die Kristallform identifizieren und zwar durch Vergleichung derselben mit einer β-Methyladipinsäure, welche von Herrn Rosenburg im hiesigen Laboratorium durch Oxydation des Pulegons, nach dem von Semmler (a. a. O.) angegebenen Verfahren, gewonnen worden war. Beide Säuren zeigten unter dem Mikroskop das gleiche charakteristische Konglomerat kurzer Nädelchen.

Da ich ausserdem durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung meiner Säure mit einer Lösung von Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temparatur einen weissgrünen, amorphen Niederschlag erhielt, der beim Kochen mit Wasser sich in feine, blaugrüne, konzentrisch angeordnete Prismen verwandelte — ein Verhalten, das nach Manasse und Rupe (a. a. O.) besonders charakteristisch für die β-Methyladipinsäure ist — so dürfte der Identitätsnachweis der von mir bei der Oxydation des A-Diketons erhaltenen Säure mit der β-Methyladipinsäure genügend erbracht sein und es ergibt sich also für das A-Diketon die Konstitution:



Nach dem auf diese Weise die Struktur des A-Diketons festgelegt ist, fehlt noch der Nachweis der Konstitution für das Isodiketon.

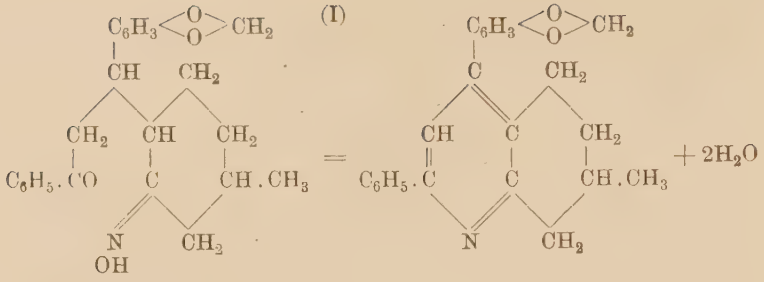
Beide Diketone reagieren in absolut alkoholischer Lösung sehr leicht mit Hydroxylaminchlorhydrat und liefern beide bei dieser Reaktion ein und dasselbe Derivat des Bz-Tetrahydrochinolins [1]) nach folgender Gleichung:

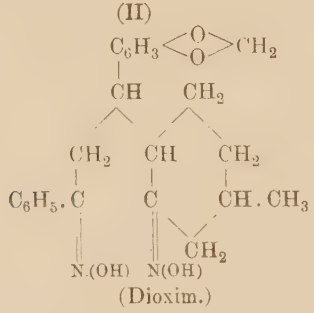


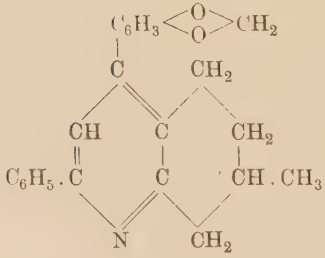
α-Phenyl-γ-piperonyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolin
(2-Phenyl-4-piperonyl-8-methyl-Bz-tetrahydrochinolin).

Dasselbe entsteht auch aus den Oximen beider Diketone durch Einwirkung trockenen Chlorwasserstoffgases auf ihre benzolische Suspension, entsprechend den Gleichungen:

[1]) Vergl. analoge Reaktionen bei H. Stobbe und H. Volland, Ber. 35, 3973 und 3978 (1902); M. Heller, Diss. S. 22 und 27; Cruikshanks, Diss. S. 21 und 47.



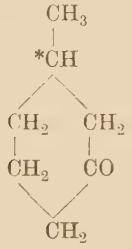




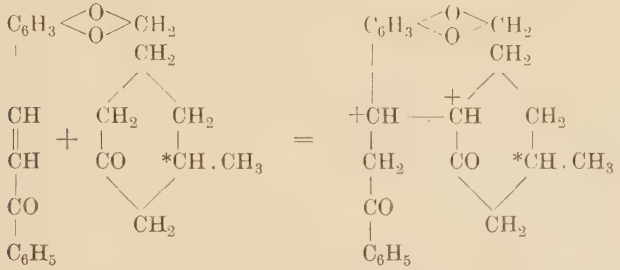
Da nun die auf diese Weise aus beiden Diketonen erhaltenen Körper sich als vollkommen identisch erwiesen, so ergibt sich der Schluss, dass die Diketone selbst dieselbe Struktur besitzen, also strukturidentisch sind. Sie sind demnach stereoisomer und ihre Verschiedenheit ist lediglich bedingt durch die verschiedene räumliche Lagerung der Atome bezw. Radikale an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Diesen rein chemischen Ergebnissen entsprechen die Resultate, die mir die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Diketone und der sich von diesen ableitenden Verbindungen geliefert haben.

Das als Ausgangsmaterial dienende β-Methylcyklohexanon



ist optisch aktiv und es müssen deshalb die erhaltenen Diketone, wie auch deren Derivate optisch aktiv sein, da das asymmetrische Kohlenstoffatom bei deren Synthese bestehen bleibt. Es treten nun bei der Reaktion zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome hinzu:



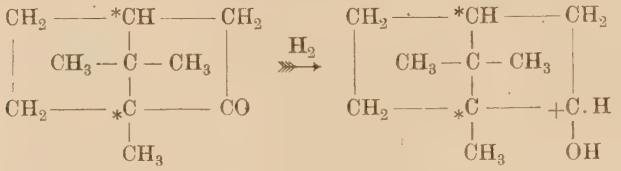
sodass es sich um einen speziellen Fall:[1]) Bildung von Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen aus optisch aktivem Material handelt.

Führt man nämlich in eine aktive Verbindung ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom ein, so ist im allgemeinen die Entstehung von zwei Stereoisomeren zu erwarten, welche nicht optische Antipoden sind und daher auf gewöhnliche Weise — durch Kristallisation — getrennt werden können.

Es sei mir gestattet auf diese Verhältnisse noch etwas näher einzugehen.

[1]) Vergl. Van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume. II. Aufl. Braunschweig 1894, S. 44 folg. — Vergl. auch: H. Landolt,

Als einfachsten analogen Fall möchte ich zunächst den, schon von van't Hoff (Vgl. S. 27 Anm.) erwähnten, anführen:



Kampher (nach Bredt)[1] Borneol

Gewöhnlicher Kampher $[\alpha]_D = +55^0$ → rechtes, stabiles Borneol $[\alpha]_D = +37^0$ (a); linkes, instabiles Borneol $[\alpha]_D = -33^0$ (b)

Linksdrehender Kampher $[\alpha]_D = -55^0$ → linkes, stabiles Borneol $[\alpha]_D = -37^0$ (a'); rechtes, instabiles Borneol $[\alpha]_D = +33^0$ (b')

(a und a', sowie b und b' sind optische Antipoden.)

Hier ist das neue asymmetrische Kohlenstoffatom (oben mit $^+$ bezeichnet) durch Reduktion entstanden. Ähnlich verhält es sich bei der Bildung zweier verschiedener Alkohole aus d-Fruktose durch Reduktion:

d-Mannit, Schmelzpunkt 166^0, $[\alpha]_D = -3{,}4^0$
sowie d-Sorbit, „ $104-109^0$, $[\alpha]_D = +12{,}33^0$

(in Boraxlösung)[2]. Überhaupt könnten aus der Chemie der Zuckerarten noch viele solche Beispiele angeführt werden, wobei aber das neue asymmetrische Kohlenstoffatom nicht nur durch Reduktion, wie in den erwähnten Fällen, sondern auch auf andere Weise gebildet werden kann.

Emil Fischer hat z. B. aus L-Arabinose mit Hilfe der Cyanhydrinsynthese zwei Säuren erhalten: L-Glukonsäure und

---

Das optische Drehungsvermögen, II. Aufl. Braunschweig 1898, S. 112 folg. —

In den Gleichungen auf S. 27 ist das bereits im Methylhexanon vorhandene asymmetrische Kohlenstoffatom mit *, die durch die Synthese hinzugetretenen mit + bezeichnet.

[1]) Ber. 26, 3047 folg. (1893).

[2]) E. Fischer, Ber. 23, 2623 (1890).

L-Mannonsäure[1]). R-Glukose ($[\alpha]_D = + 52{,}60$) liefert auf dieselbe Weise:

α-Glukoheptonsäure $[\alpha]_D = - 55{,}3$ und
β-Glukoheptonsäure $[\alpha]_D = - 67{,}7^0$.[2])

ferner α-Glukoheptose ($[\alpha]_D = - 19{,}7^0$:)[3])

α-Glukooktonsäure, deren Lakton dreht $[\alpha]_D = + 45{,}9^0$
β-Glukooktonsäure, deren Lakton dreht $[\alpha]_D = + 23{,}6^0$.

Allgemein kann man nach Hantzsch[4]) sagen:

Tritt zu einem Komplex (+ A) ein asymmetrischer Komplex (± B) hinzu, dann existieren die Isomeren:

(+ A + B) und (+ A − B).

Treten dagegen gleichzeitig zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome: (± B) und (± C) zu dem (+ A) hinzu, dann darf man die Bildung von vier Stereoisomeren: (+ A + B + C), (+ A + B − C), (+ A − B + C) und (+ A − B − C) erwarten.

In meinem Fall entspricht dem (+ A) das β-Methylcyklohexanon, welches rechts dreht.

Hierzu kommen durch Addition des Piperonylidenacetophenons zwei asymmetrische Komplexe hinzu, also müssen hier vier stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone entstehen: direkt trennbare Verbindungen von verschiedenem Drehungsvermögen und verschiedenen Eigenschaften. Zwei davon habe ich aus den Reaktionsprodukten abscheiden können.

Sie haben verschiedene Schmelzpunkte:

a) das A-Diketon: Schmelzpunkt 152—154°
b) das B-Diketon: „ 137 - 139°

und verschiedenes Drehungsvermögen; denn es wurden gefunden:

a) für das A-Diketon: $[\alpha]_D = + 19{,}61^0$
b) für das B-Diketon: $[\alpha]_D = + 69{,}17^0$
(in Chloroform).

---

[1]) Ber. 23, 2624 (1890). Vergleichbare optische Eigenschaften dieser Säuren bez. deren Derivate sind nicht angegeben.
[2]) Ann. 270, 65 (1888).
[3]) Ann. 270, 92, 100 (1888).
[4]) Grundriss der Stereochemie, II. Aufl. Leipzig 1904, S. 43.

Auch die Verbindungen, welche sich von beiden Diketonen ableiten, ohne Beeinflussung der asymmetrischen Kohlenstoffatome, sind verschieden, wie aus der folgenden kleinen Übersicht hervorgeht:

1. Semicarbazone

a) des A-Diketons Schmelzpunkt 223—224° $[\alpha]_D$ + 37,67°
b) des B-Diketons „ 170—172° $[\alpha]_D$ — 30,56°
(in Chloroform).

2. Monoxime

a) des A-Diketons Schmelzpunkt 217° $[\alpha]_D$ = — 26.07
b) des B-Diketons „ 183—184° $[\alpha]_D$ = — 16,07
(in Eisessig bezw. Aceton).

Bei der „Tetrahydrochinolinsynthese“ verschwinden nun aber zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und zwar gerade die durch die Synthese erzeugten. Da die aus beiden Diketonen erhaltenen Basen, wie ich bereits nachgewiesen habe chemisch identisch sind, müssen sie auch optisch identisch sein, also dieselbe Drehung besitzen; denn es gehen bei der Reaktion die asymmetrischen Komplexe (+ B) etc. verloren, das verbleibende asymmetrische Kohlenstoffatom ist das des Methylhexanons (+ A).

Diese optische Identität habe ich nicht nur bei den Basen, sondern auch bei den sich von diesen ableitenden Pikraten festgestellt, was aus folgendem hervorgeht:

Die Base (Fp. 125—126°), dargestellt aus

a) dem A-Diketon: $[\alpha]_D$ = + 44,32°
b) dem B-Diketon: $[\alpha]_D$ = + 44,66°.

Das Pikrat (Fp. 180—181°), dargestellt aus

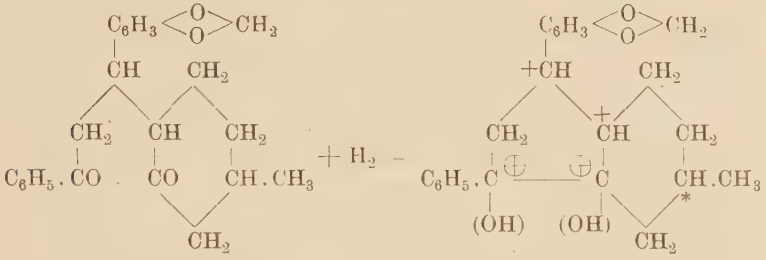
a) dem A-Diketon: $[\alpha]_D$ = — 30,52°
b) dem B-Diketon: $[\alpha]_D$ = — 30,14°.

Hieraus folgt weiter, dass die Isomerie der beiden Diketone unzweifelhaft bedingt ist durch die bei der Synthese hinzutretenden asymmetrischen Kohlenstoffatome.

Um noch weitere Beweise für die Konstitution und für die soeben erörterten Isomerieverhältnisse zu erbringen, habe ich beide Diketone einer Reduktion unterworfen. Diese wurde in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam ausgeführt.

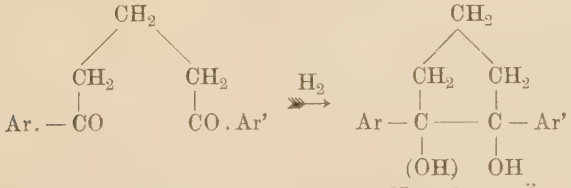
Es war zu erwarten, dass intramolekulare Pinakonsynthese erfolgen würde, wie dieselbe von J. Wislicenus[1]) und seinen Schülern bereits für acyklische 1,5-Diketone und von Stobbe[2]) und Volland für ein semicyklisches 1,5-Diketon nachgewiesen ist.

Die Gleichung für meinen speziellen Fall gestaltet sich folgendermassen:



In der Tat scheint die Reaktion in dieser Weise verlaufen zu sein; denn die Analysen der Reaktionsprodukte ergaben, dass pro Molekul der Diketone 2 Atome Wasserstoff addiert worden waren. Da die auf diese Weise erhaltenen Körper mit Semicarbazid nach der gebräuchlichen Methode (Vergl. S. 21) nicht reagierten, womit bewiesen ist, dass sie keine Ketogruppen enthalten, dürfte die oben gegebene Konstitution für dieselben ausser allem Zweifel sein.

[1]) Aus acyklischen 1,5-Diketonen entstehen bei der Reduktion leicht zweiwertige Alkohole der Cyklopentanreihe: (Ann. 302, 191 folg.)



[2]) H. Stobbe, Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturf. und Ärzte 74, 1902, S. 67 (II_1), Volland, Diss. S. 44.

Aus den in fast theoretischer Menge erhaltenen syrupösen Reduktionsprodukten liessen sich nur schwer einheitliche, kristallinische Substanzen — die entsprechenden Diole — gewinnen.

Der Grund hierfür ist jedoch leicht einzusehen. Durch das Hinzutreten von noch zwei weiteren asymmetrischen Kohlenstoffatomen bei der Pinakonsynthese (in der Gleichung auf S. 31 mit ⊕ bezeichnet) wird die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekul auf 5 erhöht. Es sind daher von + A ausgehend im Ganzen 16 Isomere (+ A ± B ± C ± D ± E) möglich.

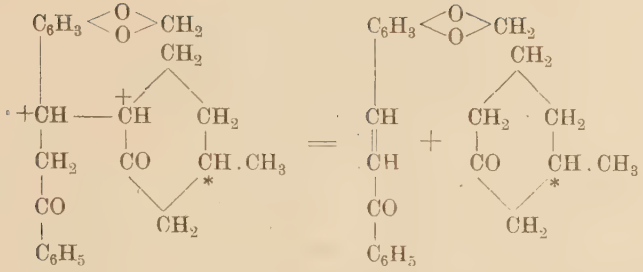
Ich möchte hier noch darauf hinweisen, dass nach der Theorie beide Diketone chemisch und optisch verschiedene Reduktionsprodukte liefern müssen, was auch tatsächlich der Fall ist:

Diol, erhalten aus

a) dem A-Diketon: Schmelzpunkt 66—68°, $[\alpha]_D = -3{,}82°$
b) dem B-Diketon: „ 83—84°, $[\alpha]_D = -25{,}35°$.

Eine weitere Stütze der eben besprochenen Isomerieverhältnisse hoffte ich durch Untersuchung der Destillationsprodukte der Diketone zu erhalten. Ich führte die Destillationen sowohl unter gewöhnlichem Druck, als auch im Vakuum durch und gelangte im allgemeinen zu dem gleichen Resultat.

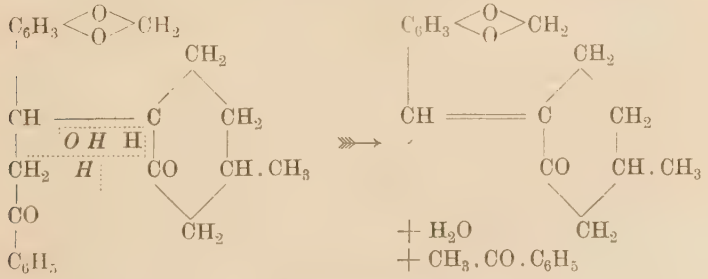
Zu beobachten war zunächst, dass sich beide Diketone beim Destillieren zersetzten, dass sich hierbei aber das A-Diketon als beständiger erwies, in sofern es schon unter gewöhnlichem, mehr noch unter vermindertem Druck teilweise unzersetzt destillierte; in geringer Menge konnte dies auch beim Isodiketon bemerkt werden. Als Zersetzungsprodukte beider Diketone trat im Destillat R-Methylhexanon auf, während sich im Rückstand Piperonylidenacetophenon vorfand:



Auch dieser Befund steht ganz im Einklang mit der Theorie und zeigt von neuem, dass die chemische und optische Verschiedenheit der isomeren 1,5-Diketone nicht bedingt sein kann durch das asymmetrische Kohlenstoffatom des Methylhexanons, sondern durch den hinzugetretenen asymmetrischen Komplex. Nach Zerstörung des letzteren tritt also bei beiden Diketonen wieder rechtsdrehendes β-Methylcyklohexanon auf.

—

Durch die Versuche der Spaltung der Diketone mit alkoholischer Kalilauge glaubte ich ebenfalls einen Nachweis der Konstitution bringen zu können. Jedoch verliefen dieselben nicht in der gewünschten Weise. Aus den erhaltenen Spaltungsprodukten konnten nämlich keine einheitlichen Körper isoliert werden. Bei langem Kochen mit Lauge trat eine totale Verharzung ein, während bei nur kurzer Einwirkung derselben eine ganz unvollständige Aufspaltung erfolgte. Da unter den Zersetzungsprodukten bestimmt Acetophenon nachgewiesen werden konnte, so ist anzunehmen, dass die Spaltung in folgender Weise vor sich gegangen war:



Bei seinen Studien in der Terpenreihe sind von Wallach[1]) Racemisierungserscheinungen beobachtet worden, die bereits früher von anderen Forschern hauptsächlich von organischen Säuren beschrieben worden waren.[2])

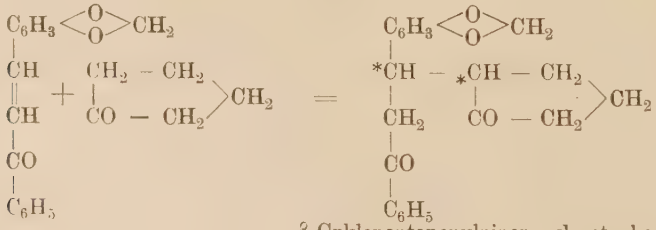
Die Auswahl solcher Bedingungen ist in meinem Falle sehr beschränkt; denn wir haben gesehen, dass die Diketone z. B. durch Wärme zerlegt werden und dass auch Alkalien eine Spaltung hervorrufen. Ferner wirkt auch kalte konzentrierte Schwefelsäure zersetzend auf die Diketone ein.

Es erübrigte sich daher die Versuche durch Erwärmung in Lösungen von Flüssigkeiten verschiedener Siedepunkte auszuführen, sowie verdünnte Säuren auf die alkoholischen Lösungen der Diketone in der Wärme einwirken zu lassen.

Alle diese Versuche, welche später ausführlicher beschrieben werden, (Vergl. S. 77) führten in keinem Falle zu einer Racemisierung. Die Diketone sind also in dieser Beziehung als beständig anzusehen.

B.

Ähnlich dem 3-Methylcyklohexanon lagert sich auch das Cyklopentanon — besonders bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin — leicht an die Doppelbindung des Piperonylidenacetophenons an. Hierbei sind nach der Theorie[3]) zwei inaktive racemische Diketone möglich:



3-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon.
(6-Phenacyl-5-piperonylcyklopentanon.)

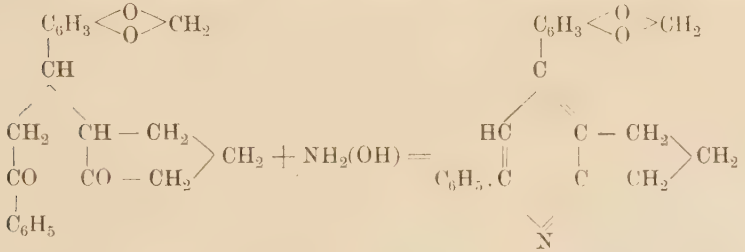
[1]) Ann. 252, 157, (1889) 227, 297 (1885); 239, 46 (1887).
[2]) Vergl. H. Landolt, a. a. O. S. 81. A. Hantzsch, a. a. O. S. 34. Van't Hoff, a. a. O. S. 33.
[3]) Vergl. A. Hantzsch, a. a. O. S. 41.

Es ist jedoch von mir bei dieser Synthese nur ein Diketon aufgefunden worden.

Von diesem gilt es zunächst die Diketonnatur nachzuweisen. Schon das rohe, ölige Additionsprodukt liefert mit Semicarbazid in guter Ausbeute ein Disemicarbazon, durch dessen Spaltung mit konzentrierter Salzsäure ich das reine semicyklische 1,5-Diketon erhielt.

Mit Hydroxylamin gab dieses ausser einem Monoxim, welches mit der monomolekularen Menge Hydroxylamin entstand, ein Dioxim, das sich ebenfalls in guter Ausbeute direkt aus dem rohen Diketon gewinnen lässt.

Mit salzsaurem Hydroxylamin reagierte das Diketon in alkoholischer Lösung unter Bildung eines Pyrhydrindenderivates:

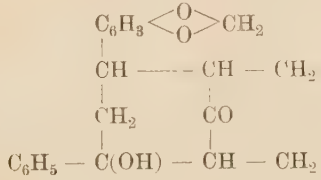


2-Phenyl-4-piperonylpyrhydrinden,

das man auch leicht aus den Oximen durch Abspaltung von Wasser bekommt.[1])

Diese Tatsachen beweisen zur Genüge, dass auch bei der Addition von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon ein wahres semicyklisches 1,5-Diketon entsteht.

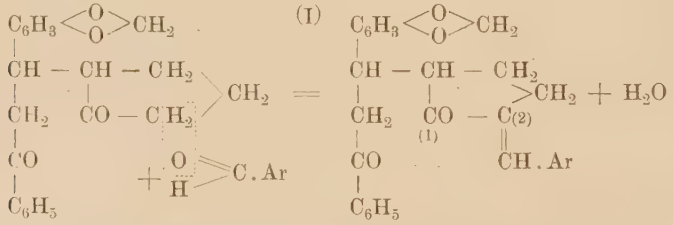
Keineswegs kann man dieser Verbindung die Formel eines Ketonalkohols — es wäre nur die folgende möglich: —



[1]) Diese Reaktionen entsprechen denjenigen, welche von Stobbe und Volland (Ber. 35, 3973, H. Volland, Diss. S. 18) beschrieben worden sind.

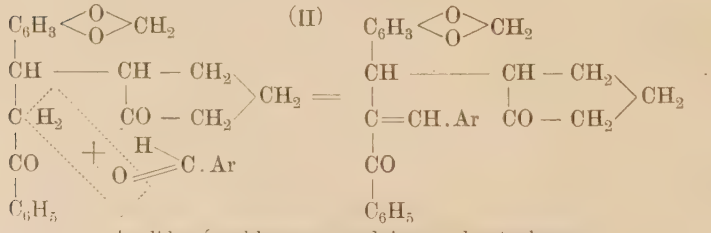
zuschreiben; denn eine so konstituierte Verbindung könnte nicht wie es das Diketon tut, mit Aldehyden unter Wasseraustritt reagieren unter Bildung ungesättigter Verbindungen. Vielmehr sind zu einer solchen Reaktion nur Methylengruppen befähigt, die eine Carbonylgruppe in Nachbarstellung haben.[1]) Eine derartige „saure" Methylengruppe ist aber in der oben angeführten Formel (Keto-enolform) nicht vorhanden, sodass diese hier keinesfalls in Betracht gezogen werden kann.

Merkwürdigerweise reagiert nur eine der beiden Methylengruppen des Diketons mit dem Aldehyd. Es sind daher für diesen Vorgang zwei Möglichkeiten vorhanden, je nachdem die im Ring bezw. die in der Seitenkette befindliche CH_2-gruppe reagiert:



(I)

β-2-Arylidencyklopentanonylpiperonylacetophenon.



(II)

α-Aryliden-β-cyklopentanonylpiperonylacetophenon.

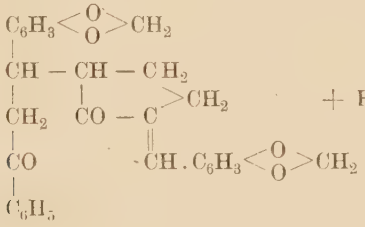
Ich verwendete folgende Aldehyde: Piperonal, Anisaldehyd und Benzaldehyd.

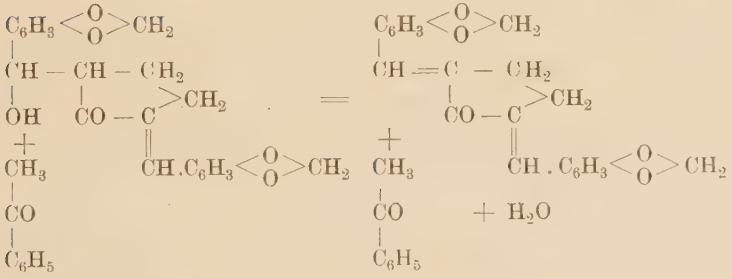
Die Entscheidung darüber, welche der obigen Formeln den von mir erhaltenen Kondensationsprodukten zukommt, erhoffte ich dadurch zu erbringen, dass ich eines derselben in alkoholischer Lösung mit Kalilauge zu spalten unternahm. Ich

[1]) Vergl. Vorländer, Ber. 29, 1840 (1896).

wählte die Piperonyliden-Verbindung des Diketons. Diese spaltet sich mit Kalilauge verhältnismässig schwierig, doch gelang es hierbei Acetophenon nachzuweisen. Ausserdem hatte sich Dipiperonylidencyklopentanon gebildet, welches durch den Schmelzpunkt, als auch durch die tiefdunkelblaue Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure charakterisiert werden konnte. Man könnte darnach annehmen, dass die Spaltung in folgender Weise vor sich gegangen ist, wenn man zunächst voraussetzt, dass die im Ring befindliche Methylengruppe sich mit Piperonal kondensiert hat:

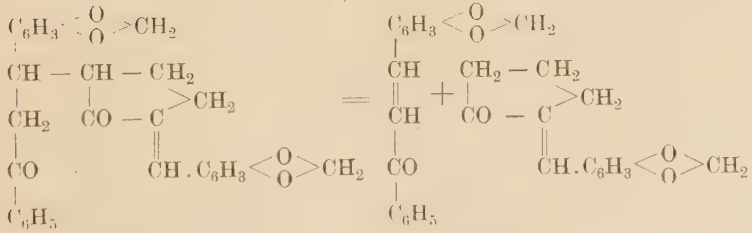
(a)

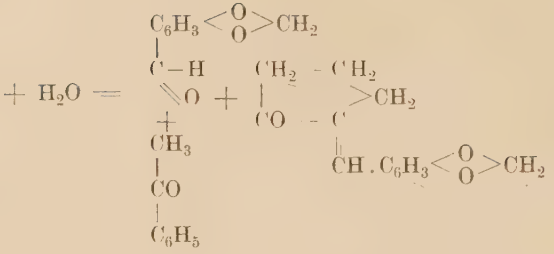


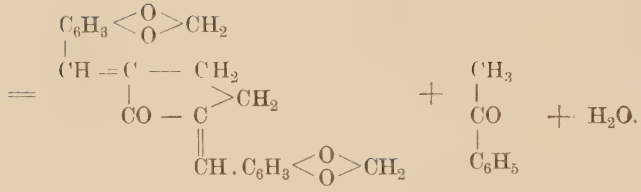


oder:

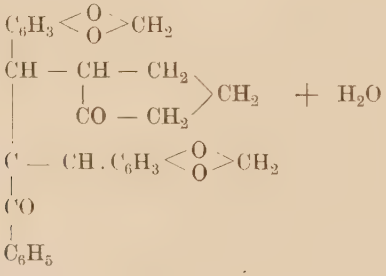
(b)

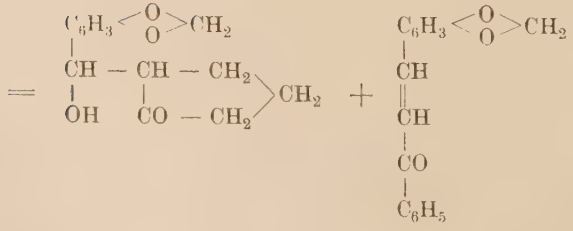


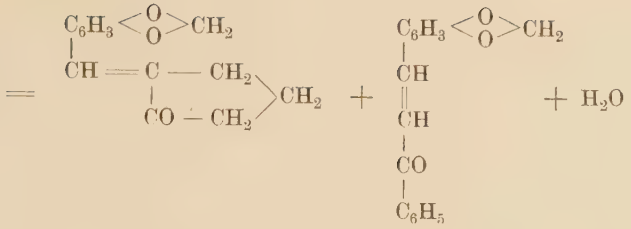


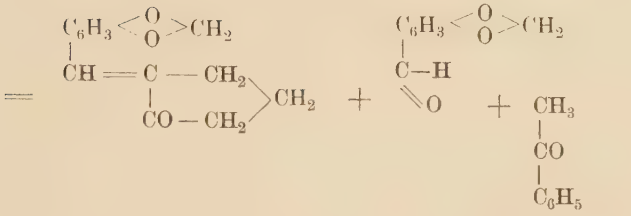


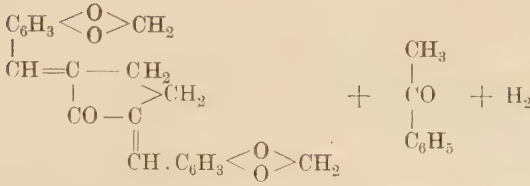
Man gelangt jedoch zu demselben Resultat, wenn man annimmt, dass die Methylengruppe der Seitenkette mit dem Aldehyd in Reaktion getreten war:











Diese letztere Annahme befindet sich in guter Übereinstimmung mit folgenden Tatsachen:

1. Das Diketon spaltet sich beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge teilweise in seine Komponenten.

2. Die Kondensationen des Diketons mit den Aldehyden verlaufen nur in der Kälte in der erwähnten Weise. Beim Erhitzen entstehen die entsprechenden, auch gegen kochende Lauge, sehr beständigen Diarylidencyklopentanone.

3. Das Piperonylidenacetophenon spaltet sich beim Erhitzen mit Kalilauge in alkoholischer Lösung leicht in Piperonal und Acetophenon.

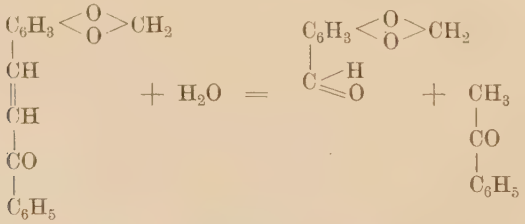
Man kann daher das Resultat der Spaltung keineswegs als Beweis für die Konstitution der erwähnten Verbindungen gelten lassen, sodass eine Entscheidung derselben gegenwärtig noch aussteht.

Die Bildung des semicyklischen Diketons ist an bestimmte Bedingungen geknüpft. Es ist nicht gleichgültig, welches Kondensationsmittel man verwendet.

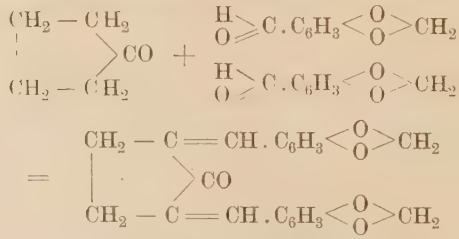
Bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin erhält man aus den beiden Komponenten das erwartete Diketon, wenn auch gemengt mit dunkel gefärbten, harzigen Substanzen.

Bei Gegenwart von Natronlauge dagegen scheint die Kondensation nicht in der gewünschten Weise zu verlaufen, wenigstens habe ich in diesem Falle kein Diketon nachweisen können.

Hieraus folgt, dass die Reaktion zwischen Piperonylidenacetophenon und Cyklopentanon nicht in einheitlicher Weise und jedenfalls nur träge vor sich geht. Es ist daher anzunehmen, dass das Piperidin und das Diäthylamin, vornehmlich aber die Natronlauge bei Wasserbadtemperatur zunächst spaltend auf das Piperonylidenacetophenon einwirken:



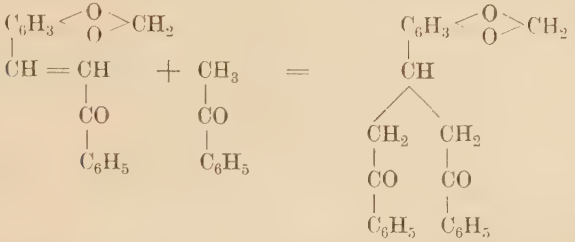
Das auf diese Weise entstehende Piperonal könnte sich dann mit dem Cyklopentanon in folgender Weise kondensieren:[1])



2,5-Dipiperonylidencyklopentanon.

[1]) Die entsprechende Reaktion erfolgt tatsächlich sehr leicht schon in der Kälte bei Zusatz von Natronlauge zu einem Gemisch alkoholischer Lösungen der beiden Komponenten. (Vergl. S. 83.)

Ebenso wäre eine Anlagerung von Acetophenon an noch unverändertes Piperonylidenacetophenon[1]) nach folgender Gleichung zu erwarten:

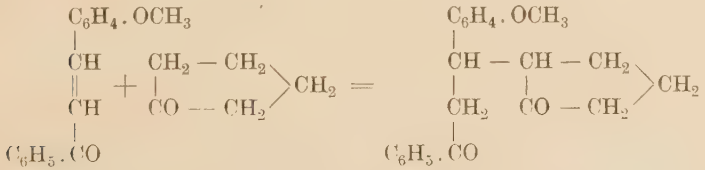


und drittens bliebe auch die Möglichkeit, dass eine Kondensation des Cyklopentanons mit dem Acetophenon einträte.

Dass tatsächlich solche Reaktionen stattfinden geht daraus hervor, dass ich in den harzigen Produkten der Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen Cyklopentanon und Piperonylidenacetophenon Dipiperonylidencyklopentanon nachgewiesen habe, während es jedoch nicht gelang andere einheitliche Körper daraus zu gewinnen.

C.

Man kann in den vorerwähnten Versuchen das Piperonylidenacetophenon auch durch Anisylidenacetophenon ersetzen. Auch an dieses ungesättigte Keton lagert sich Cyklopentanon an:

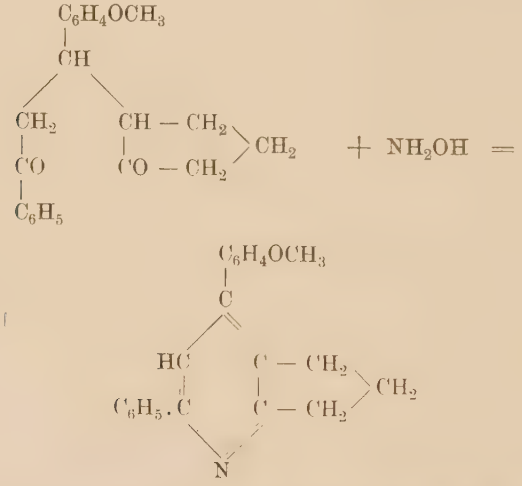


[1]) v. Kostanecki, Ber. 29, 1492 (1896). (Vergl. S. 84.)

Die Isomerie-Verhältnisse sind die gleichen, wie in dem unter (B) erörterten Fall und auch hier konnte nur ein Diketon, wenn auch nicht in kristallinischer Form gewonnen werden.

Es gelang jedoch leicht aus den alkoholischen Lösungen der harzigen Reaktionsprodukte ein wahres 1,5-Diketon in Form seines Disemicarbazons zu isolieren.

Behandelt man die harzigen Reaktionsprodukte in alkoholischer Lösung mit freiem Hydroxylamin, oder erwärmt man sie mit Hydroxylaminchlorhydrat, so erhält man eine Base, das 2-Phenyl-4-anisylpyrhydrinden:



Die Bildung eines Oxims konnte nicht festgestellt werden.

D. u. E.

Zum Schluss habe ich noch versucht Zimmtsäureäthylester und Zimmtsäurenitril mit Cyklopentanon zum Teil unter Zuhilfenahme der verschiedensten Kondensationsmittel in Reaktion

zu bringen. Jedoch gelangte ich hierbei zu keinem positiven Resultat.

Besonders störend war die leichte Verseifbarkeit des Esters[1]) sowohl, als auch des Nitriles.

Die entsprechenden Versuche sind im II. Teile (Vergl. S. 110 und 112) näher beschrieben.

---

[1]) Vergl. H. Volland, Diss S. 29.

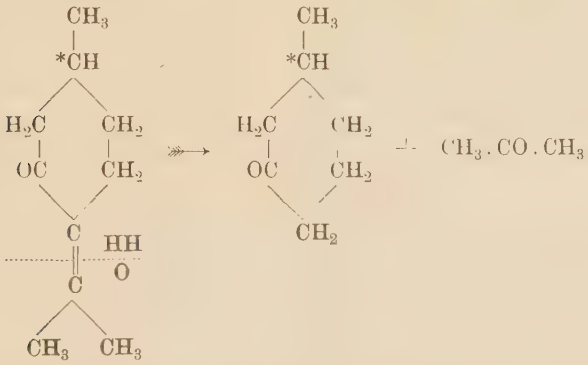
II.
Experimenteller Teil.

A. Anlagerung von β-Methylcyklohexanon an Piperonylidenacetophenon.

a) Die Ausgangsmaterialien.

1. Das β-Methylcyklohexanon,

welches für die im folgenden beschriebenen Kondensationen verwendet wurde, stammte von der Firma Heine & Co. in Leipzig. Es war durch hydrolytische Spaltung aus dem aktiven, rechtsdrehenden Pulegon gewonnen worden:[1])



infolgedessen, da hierbei das asymmetrische Kohlenstoffatom (*) unverändert bleibt, optisch aktiv.

[1]) Wallach, Ann. 289, 338 folg. (1887), Stockhardt, Dissertation Göttingen 1896.

Ich fand für das vorliegende Produkt im 1 dm-Rohr bei 17,5°

$$\alpha_D = +12{,}04^\circ, \text{ sp. G.: } 0{,}9207$$

hieraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d} = +13{,}08^\circ$$

Diese Bestimmung ist, wie auch alle folgenden, im Lippich'schen Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld vorgenommen worden. (Konstruktion nach Landolt.)[1] Die Gradeinteilung ermöglichte eine Ablesung von 0,01 Graden.

Mit Aldehyden reagiert das Methylhexanon sehr leicht, ähnlich wie kettenförmige Verbindungen, welche, wie dieses, Methylengruppen in Nachbarstellung zur Ketogruppe besitzen[2]). Solche Reaktionen sind von Wallach[3]) und Haller[4]) ausführlich untersucht worden und zwar wurden als Aldehyde verwendet: Anisaldehyd, Benzaldehyd, Cuminaldehyd, Nitrobenzaldehyd und Zimmtaldehyd.

Wie zu erwarten kondensiert sich auch das Piperonal in ähnlicher Weise mit dem Methylhexanon. Je nach dem angewandten Mengenverhältnis erhält man eine Mono- bezw. Di-piperonylidenverbindung des cyklischen Ketons.

Ich habe die Kondensationen in zweierlei Weise ausgeführt und zwar wandte ich das eine Mal überschüssiges Methylhexanon an, während ich beim zweiten Versuch auf 1 Molekul Methylhexanon 2 Molekule Piperonal verwendete.

---

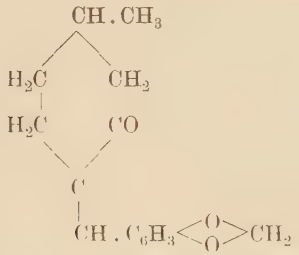
[1]) Vergl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, II. Aufl. Braunschweig 1898, S. 317 und 320.

[2]) Claisen, Ber. 14, 348, 2468 (1881) Ann. 218, 171, 223 (1883)

[3]) Ber. 29, 1595 (1896)

[4]) Compt. rend. 136, 1224 (1903), Chemiker-Zeit. 29, 143 (1905).

2. Kondensation von 1 Mol Methylcyklohexanon mit 1 Mol Piperonal. Gewinnung des Monopiperonylidenmethylcyklohexanons.



Zu einer mit Eiskochsalzmischung gut gekühlten Lösung von 2 g Methylhexanon in 20 g Alkohol wurde nach und nach, innerhalb einer Stunde eine gut gekühlte Lösung von 2 g Piperonal in 50 g Alkohol zugegeben und nach jedesmaligem Zusatz kräftig umgeschüttelt. Die Piperonallösung war vorher mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung (0,1 g Natrium in 10 g abs. Alkohol gelöst) versetzt worden. Das Reaktionsgemisch war gelb gefärbt und blieb noch einen Tag bei Winterkälte stehen. Alsdann wurde es in viel Eiswasser gegossen, wobei sich gelbliche, amorphe Massen abschieden, welche abfiltriert und gut mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden. Man löste hierauf das Produkt in Äther, trocknete diese Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und dunstete dann den Äther im trocknen Luftstrom ab. Es hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches in viel siedendem Petroläther gelöst wurde. Nach teilweisem, langsamen Verdunsten eines Teiles dieses Lösungsmittels schieden sich schwach gelb gefärbte Kristallwarzen ab, die nach dem Abfiltrieren aus wenig 90 %igem Alkohol umkristallisiert wurden. Die auf diese Weise erhaltenen langen schwach gelben Nadeln schmolzen bei 85° und stellten das Monopiperonylidenmethylhexanon dar. Dasselbe ist in

den meisten Lösungsmitteln sehr leicht, in Ligroïn und Petroläther etwas schwerer löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Diese Färbung geht jedoch nach einiger Zeit in eine braune, schliesslich rotbraune über.

Eine Analyse desselben — nach dem Dennstedt'schen Verfahren ausgeführt — führte zu folgenden Werten:

0,2288 g Substanz gab 0,6175 g CO_2 und 0,1365 g H_2O

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 73,77%	C = 73,60%
H = 6,56%	H = 6,69%

Das Monopiperonylidenmethylcyklohexanon dreht in verdünnter alkoholischer Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach links.

Ich fand für c = 0,00302 im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -0{,}687^0$.

Hieraus berechnet sich

$[\alpha]_D$ zu $-227{,}48^0$.

Nach Haller[1]) wird diese verstärkte optische Activität bedingt durch die Gegenwart der doppelten Bindung. Genannter Forscher fand zum Beispiel für $[\alpha]_D$ in alkohlischer Lösung vom

Monobenzylidenmethylhexanon -152^0
Monoanisylidenmethylhexanon -225^0
Monocuminylidenmethylhexanon -165^0.

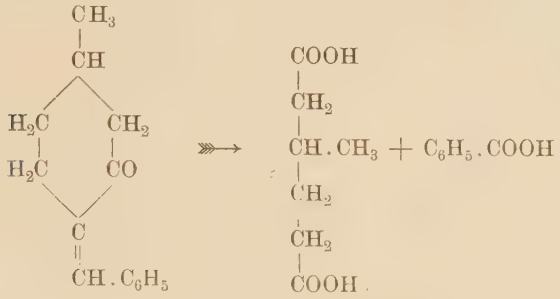
Nach dem Untersuchungen von Tetry[2]) dürfte dem Monopiperonylidenmethylhexanon die oben angeführte Konstitution zukommen; denn es ist anzunehmen, dass es dem Benzylidenmethylhexanon Wallach's[3]) analog zusammengesetzt ist, dem

[1]) C. r. 136 (1903) S. 1222—26. C. 1903 (II), 116. Chem. Ztg. 27, 371 (1903), 26, 756 (1902), 28, 667 (1904). Vergl. auch: H. Rupe, Ann. 327, 157 und dortige Citate.

[2]) Bull. Soc. Chim. [3] 27, 302 (1902).

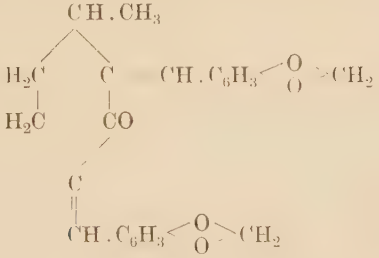
[3]) Ber. 29, 1597 (1896).

die folgende Formel zukommt. Es liefert nämlich bei der Oxydation neben Benzoesäure: β-Methyladipinsäure:



---

3. Kondensation von 1 Mol Methylcyklohexanon mit 2 Mol Piperonal. Gewinnung des 2.6-Dipiperonyliden-3-methylcyklohexanon-1.



3 g (2 Mol) Piperonal wurden in 10 g absolutem Alkohol gelöst, hierzu 1,1 g Methylhexanon (1 Mol) zugegeben und das Gefäss in eine Eiskochsalzmischung gestellt. Nach genügender Abkühlung wurde die Lösung von 0,2 g Natrium in absolutem Alkohol zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb und es scheiden sich im Verlaufe einiger Tage gelbe, schmierige Massen ab, welche durch wiederholtes Aufkochen mit Alkohol kristallinisch werden, in Alkohol schwer, in Ligroïn und Petroläther fast unlöslich, in Aceton und Chloroform dagegen leicht löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit schön violetter Farbe

auf. Nach einigen Stunden geht diese Färbung in ein tiefes bordeaux über. Der Körper selbst besitzt eine dunkelgelbe Farbe mit orangem Stich.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

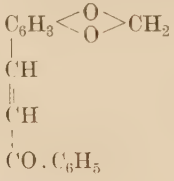
I) 0,1457 g Substanz gab 0,3908 g CO_2 und 0,0703 g H_2O
II) 0,1889 g „ „ 0,5070 g CO_2 „ 0,0920 g H_2O

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_5$:	Gefunden: I	II
C = 73,40 %	C = 73,16 %	73,20 %
H = 5,32 %	H = 5,41 %	5,46 %

Gegen konzentrierte alkoholische Kalilauge erweist sich das Dipiperonylidenmethylhexanon selbst in der Wärme als ziemlich beständig.[1])

---

4. Darstellung des Piperonylidenacetophenons.



Dieses Keton wurde nach der von v. Kostanecki und Schneider beschriebenen Methode[2]) dargestellt.

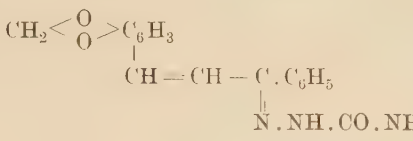
40 g Piperonal wurden in ca. 40 g 90 %igem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 32 g Acetophenon zugesetzt. Nach Zugabe von 40 ccm 10 %iger Natronlauge und kräftigem Umschütteln des Gemisches erstarrte dasselbe zu einem gelben Kristallbrei, der abgesaugt und dann mehrmals aus ziemlich viel heissem Alkohol umkristallisiert wurde. Beim Erkalten erhielt man lange, gelbe Nadeln des Piperonylidenacetophenons vom Schmelzpunkt 122°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 70 %. Das Keton ist in heissem Aceton, Alkohol,

[1]) Für $[\alpha]_D$ fand ich — 31,62° (c = 0,00699, α_D = — 0,221, l = 1 dm), (in Alkohol).

[2]) Ber. 29, 1892 (1896).

Benzol, Chloroform, Eisessig, Ligroïn und Petroläther leicht, in der Kälte mehr oder weniger schwer, in Äther aber, selbst bei der Siedetemperatur sehr schwer löslich. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe.

5. Einwirkung von Semicarbazid auf das Piperonylidenacetophenon.



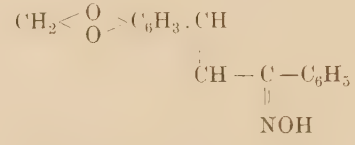
2,5 g Piperonylidenacetophenon wurden in der etwa zwanzigfachen Menge siedenden Alkohols gelöst und hierzu eine wässrige Lösung von 1,1 g (1 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat und 1,0 g (1 Mol.) Kaliumacetat zugegeben. Nach Verlauf von 3 Tagen hatten sich schwach gelbgefärbte kristallinische Massen abgeschieden, die abfiltriert, zur Entfernung des Chlorkaliums einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen und alsdann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Man erhielt schwach gelbe Nadeln, welche bei 207° unter Zersetzung schmolzen und das Semicarbazon des Piperonylidenacetophenons darstellten.[1])

I) 0,1148 g Substanz gab 0,2768 g CO_2 und 0,0515 g H_2O
II) 0,0803 g „ „ 9,7 ccm N (750 mm 17,5°)

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden: I	II
C = 66,02%	C = 65,76%	-
H = 4,86%	H = 5,03%	-
N = 13,59%	N = -	13,80%

[1]) Durch die Entstehung des Semicarbazons wird eine Untersuchung von H. Rupe (Chem. Ztg. 27, 1275 (1903), Ber. 36, 4377 (1903)) bestätigt, nach der ungesättigte Ketone mit Semicarbazid zunächst Semicarbazone liefern, überschüssiges Semicarbazid sich dann aber an die Doppelbindung anlagert.

6. Einwirkung von Hydroxylamin auf das Piperonylidenacetophenon.



3 g (1 Mol.) Piperonylidenacetophenon, in 50 ccm Alkohol gelöst, wurden mit der wässrigen Lösung von 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,3 g Natriumkarbonat versetzt. Das Oxim schied sich nach einigen Tagen aus und wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 135—136°.

I) 0,1218 g Substanz gab 0,3197 g CO_2 und 0,0549 g H_2O
II) 0,2146 g „ „ 9,9 ccm N (759 mm, 16°)

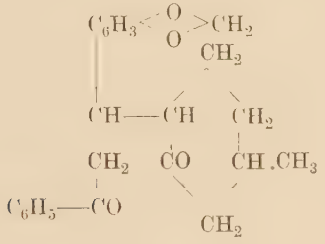
Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3N$:	Gefunden: I	II
C = 71,91 %	71,59 %	—
H = 4,87 %	5,05 %	—
N = 5,24 %	—	5,37 %

Eine Addition des Hydroxylamins an die Doppelbindung des ungesättigten Ketons hatte also nicht stattgefunden, wie dies in anderen Fällen beobachtet worden ist.[1])

[1]) Vergl. Harries und Jablonski, Ber. 31, 1371 folg. (1898), Posner, Ber. 36, 4305 (1903), Minunni und Carta-Satta, Chem. Ztg. Rep. 1900, 39, Harries und Haarmann, Ber. 37, 252 (1904), Semmler, Ber. 37, 234, 950 (1904), Ber. 38, 146 (1905).

b) Gewinnung semicyklischer 1,5-Diketone durch Addition von β-Methylcyklohexanon an Piperonylidenacetophenon. — Eingehende Untersuchung derselben, sowie ihrer Derivate.

1. Kondensation von Methylhexanon mit Piperonylidenacetophenon mit Hilfe von Natronlauge. Gewinnung der beiden stereoisomeren 1,5-Diketone.



140 g Piperonylidenacetophenon, wurden mit der 10- bis 12-fachen Menge Alkohol übergossen und gut durchgeschüttelt. Es tritt keine Lösung des Ketons ein, was auch durchaus unnötig ist.

Man setzte 62 g Methylhexanon zu, sodann 120 g 40 %ige Natronlauge und schüttelte öfter tüchtig um. Sehr bald bildete sich ein dicker Brei von gelber Farbe. Das Ganze blieb alsdann zwei Tage stehen, dann wurden die Kristallmassen abfiltriert und gut mit Alkohol und Wasser gewaschen.

Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt ist nur schwach gefärbt und schmilzt unscharf zwischen 112 und 126°.

Es ist gelungen aus demselben zwei isomere Diketone zu gewinnen.[1]) Am besten geschieht ihre Trennung durch fraktionnierte Krystallisation aus einem Gemisch gleicher Raumteile absoluten Alkohols und Essigester. Der am schwersten lösliche Anteil schmilzt bei 152—154° und bildet lange, feine Nadeln. (A-Diketon).

I) 0,1486 g Subst. gab 0,4119 g CO_2 u. 0,0887 g H_2O
II) 0,2040 g „ „ 0,5662 g CO_2 „ 0,1203 g H_2O

Berechnet für $C_{23}H_{24}O_4$:	Gefunden: I	II
C = 75,83 %	75,59 %	75,70 %
H = 6,59 %	6,65 %	6,61 %

1 Teil dieses Diketons löst sich in 520 Teilen absoluten Alkohols von 17,5° C.

Bestimmung der optischen Aktivität:
c = 0,07025 l = 2 dm α_D = − 2,75°
c = 0,03370 l = 1 dm α_D = − 0,661°
Lösungsmittel: Chloroform, t = 17°.
Hieraus berechnet sich im Mittel
$[\alpha]_D^{17} = -19{,}59°$
und $[M]_D = -71{,}30°$

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Messung der Siedepunktserhöhung in Benzol nach Beckmann ergab

M = 374, 366, 388
im Mittel: 376
Berechnet für $C_{23}H_{24}O_4$: 364.

Das leichter lösliche Iso-Diketon kristallisiert ebenfalls in Nadeln und schmilzt bei 137—139°.

Seine Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I) 0,1520 g Subst. gab 0,4217 g CO_2 u. 0,0892 g H_2O
II) 0,1825 g „ „ 0,5068 g CO_2 „ 0,1080 g H_2O

Berechnet für $C_{23}H_{24}O_4$:	Gefunden: I	II
C = 75,83 %	75,66 %	75,74 %
H = 6,59 %	6,58 %	6,64 %

[1]) Beide in ungefähr gleicher Menge!

1 Teil des B-Diketons löst sich in 376 Teilen Alkohol bei 17,5°.
Für $[\alpha]_D$ wurde im Mittel gefunden: (in Chloroform)

$$c = 0{,}03093,\ l = 1\ dm,\ \alpha_D = +\ 2{,}14^0$$

Hieraus folgt: $[\alpha]_D^{17} = +\ 69{,}17^0$

und $[M]_D = +\ 251{,}78^0$

Das Molekulargewicht wurde in Benzollösung nach der Beckmann'schen Methode durch Messen der Siedepunktserhöhung bestimmt:

Gefunden wurde:

M = 378, 374, 358

im Mittel 370

Berechnet für $C_{23}H_{24}O_4$: 364.

Das Verhalten der beiden stereoisomeren 1,5-Diketone gegen konzentrierte Schwefelsäure, in welcher sie löslich sind, ist aus folgender Tabelle zu ersehen, (Vgl. S. 58.)

Es wurde 0,005 g Diketon in 85 ccm Schwefelsäure gelöst. Die Farbe der Lösungen wurde verglichen mit den Mustern gefärbter Stoffe von Lehne.[1])

Die alkoholischen Lösungen der Diketone färben sich auf Zusatz eines Tropfens einer verdünnten wässrigen Eisenchloridlösung rein gelb. Ein Unterschied in der Nüance konnte nicht festgestellt werden.

Die beiden isomeren Diketone sind wenig durch ihre Löslichkeit verschieden.

Sie sind in der Kälte leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in Aceton und Pyridin, etwas weniger leicht in Benzol löslich, leicht in warmen Eisessig, siedendem Methyl- und Äthylacetat und siedendem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroïn und Petroläther.

---

[1]) A. Lehne, Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe. Berlin 1899. H bedeutet Hauptband, E = Ergänzungsband. S = Seite.

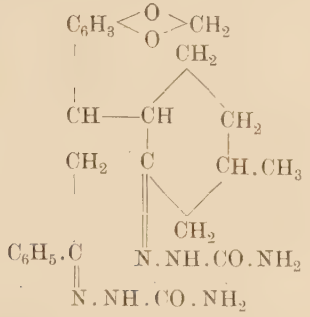
Tabelle I.

Verhalten der beiden stereoisomeren 1.5-Diketone gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Farbe der Lösungen	Zu Anfang	nach 1 Stunde	nach 2 Stunden	nach 24 Stunden	Eingiessen der Lösung in Wasser	Eingiessen der erwärmten Lösung in Wasser[1])
Diketon A	Erst hellgelb, dann nach 3 Minuten: Mikadogelb E. S. 1 Nr. 2	Alizaringelb R H., S. 7 Nr. 22 b	Flavindulin O E. S. 47 Nr. 153	Die Färbung ist dunkler geworden und zeigt einen grünlichen Stich	Flockige Ausscheidung, braun mit gelblichem Stich	Die Ausscheidung ist dunkler gefärbt.
Diketon B	Erst hellgelb, dann nach 3 Minuten: Mikadogelb, wie voriges, doch etwas heller.	Alizaringelb R etwas heller wie vorstehend.	Flavindulin O etwas heller wie vorstehend	Die Färbung ist dunkler geworden und zeigt einen grünlichen Stich	Flockige Ausscheidung, braun mit rötlichem Stich	Die Ausscheidung ist dunkler gefärbt.

[1]) Die Farbe der Lösung bleibt auch nach halbstündigen Erwärmen unverändert. — Übersättigt man die von der Ausscheidung durch Filtration befreiten Lösungen, welche Fluoressenz zeigen, mit Natronlauge, so färben sich dieselben gelb.

2. Einwirkung von Semicarbazid auf die stereoisomeren semicyklischen 1,5-Diketone. Gewinnung der entsprechenden β-3-Methylcyklohexanonylpiperonylacetophenonsemicarbazone.



a) Das Disemicarbazon des A-Diketons.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Diketon wird die wässerige Lösung von 1,9 g (= 3 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat und 1,5 g Kaliumacetat gegeben. Selbst nach mehrtägigem Stehen scheidet sich nichts ab, ausser Chlorkalium, von dem man abfiltriert. Durch Zusatz von Wasser erfolgt die Abscheidung des Disemicarbazons, das man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol analysenrein vom Schmelzpunkt 223—224° unter Zersetzung und vorherigem Sintern erhält.

I) 0,1232 g Substanz gab 0,2828 g CO_2 u. 0,0708 g H_2O
II) 0,2075 g „ „ 31,0 ccm N (758 mm, 18°.)

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{25}H_{30}O_4N_6$:	I	II
C = 62,76 %	62.58 %	—
H = 6,28 %	6,43 %	—
N = 17,57 %	—	17,21 %

Die Chloroformlösung dieses Disemicarbazons drehte im 1 dm-Rohr nach rechts.

Bei c = 0.02143 betrug α_D = + 0,807°, hieraus berechnet sich
$[\alpha]_D$ = + 37,65°
und $[M]_D$ = + 180,06°

b) Das Disemicarbazon des Iso-Diketons.

1 g des Diketons werden unter Erwärmen in 20 g absoluten Alkohols gelöst und hierzu die wässrige Lösung von 1,9 g (= 3 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat und 1,5 g Kaliumacetat zugesetzt. Ausser Chlorkalium scheidet sich nichts ab. Die Lösung wird kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann 2 Tage stehen gelassen. Beim Verdünnen mit viel Wasser wird ein weisser Niederschlag erhalten, der durch Abfiltrieren von der Flüssigkeit getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und alsdann aus 50 %igem Alkohol umkristallisiert wird. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristallmassen sind analysenrein und schmelzen unter Zersetzung und vorherigem Sintern bei 172—173 °.

I) 0,1102 g Substanz gab 0,2523 g CO_2 u. 0,0640 g H_2O
II) 0,1892 g „ „ 29,2ccm N (753 mm, 21 °)

Berechnet für $C_{25}H_{30}O_4N_6$:	Gefunden: I	II
C = 62,76 %	62,43 %	—
H = 6,28 %	6,53 %	—
N 17,57 %	—	17,41 %

Dieses Disemicarbazon ist linksdrehend und zwar fand ich in Chloroformlösung bei 17 °

c = 0,01458 und l = 1 dm
im Mittel für α_D = — 0,44 °,
daraus folgt für $[\alpha]_D^{17}$ = — 30,56 °
und $[M]_D$ = — 146,08 °.

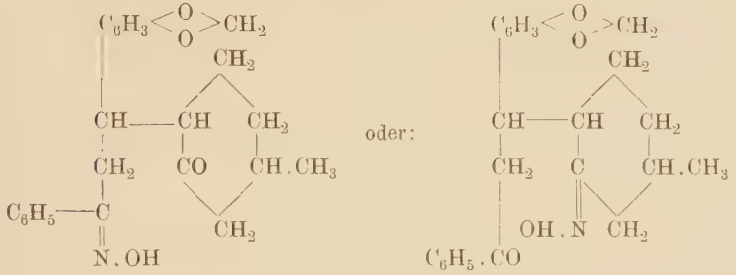
---

3. Einwirkung von Hydroxylamin auf die stereoisomeren semicyklischen 1.5-Diketone.

a) Auf das A-Diketon.

Die wässerige Lösung von 2,3 g salzsaurem Hydroxylamin (4 Mol.) wird mit 1,8 g Natriumkarbonat versetzt und

zu einer alkoholischen Lösung des Diketons (1 g entspr. 1 Mol.) gegeben. Innerhalb einiger Tage scheiden sich Kristallmassen ab, die vom Chlornatrium durch Waschen mit Wasser befreit, aus 90 %igem Alkohol umkristallisiert werden. Es fallen beim Erkalten des Lösungsmittels lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 216—217° aus. Wie aus folgenden Analysen hervorgeht bestehen dieselben aus dem Monoxim



I) 0,1225 g Substanz gab 0,3262 g CO_2 u. 0,0740 g H_2O

II) 0,1392 g „ „ 4,6 ccm N (752 mm, 16°.)

Berechnet für $C_{23}H_{25}O_4N$:	Gefunden: I	II
C = 72,82 %	72,65 %	—
H = 6,60 %	6,77 %	—
N = 3,69 %	—	3,81 %

Das Monoxim ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich; das optische Drehungsvermögen desselben wurde in Eisessiglösung bestimmt.

$c = 0{,}016144$, $l = 1$, $\alpha_D = -0{,}421$

(Mittel aus 12 Bestimmungen.)

Hieraus folgt: $[\alpha]_D = -26{,}08°$

$[M]_D = -98{,}81°$

Trotz des grossen Überschusses an Hydroxylamin wurde nur ein Monoxim erhalten. (Vergl. Theoret. Teil, S. 21.)

Es wurde wiederholt versucht zu einem Dioxim zu gelangen durch längeres Kochen des Monoxims mit überschüssigem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, — leider ohne Erfolg!

b) Auf das Iso-Diketon.

α) 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. des Diketons.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Diketon wird 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat in etwas Wasser gelöst und mit 1,1 ccm 10 %iger Natronlauge versetzt hinzugeben und das Ganze 20 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und beim Erkalten scheiden sich weisse Kristallmassen ab, die bei 175—180° schmelzen. Sie werden abfiltriert und mit Alkohol und Wasser gewaschen, dann aus Alkohol umkristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigen sie den Schmelzpunkt 183—184°.

I) 0,1432 g Substanz gab 0,3817 g CO_2 u. 0,0858 g H_2O
II) 0,1638 g „ „ 5,4 ccm N (749 mm, 16°.)

Berechnet für $C_{23}H_{25}O_4N$:	Gefunden: I	II
C = 72,82 %	72,70 %	—
H = 6,60 %	6,72 %	—
N = 3,69 %	—	3,78 %

Diesem Monoxim muss natürlich eine der beiden auf S. 61 angegebenen Strukturformeln zukommen, je nachdem die =(N.OH)-Gruppe am Ring oder an der Seitenkette sitzt.

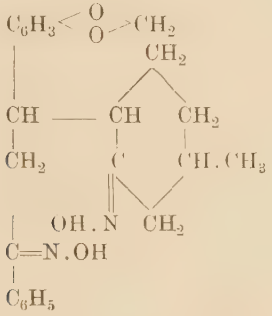
β) Hydroxylamin im Überschuss.

3 g Diketon, in warmem Alkohol gelöst, werden mit einer wässerigen Lösung von 2,3 g salzsaurem Hydroxylamin (4 Mol.) und 13 g 10 %iger Natronlauge versetzt. Nach Verlauf einiger Tage haben sich kristallinische Massen abgeschieden, die mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, dann aus 80 %igem Alkohol umkristallisiert werden. Es scheiden sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 197—199° ab.

I) 0,1325 g Substanz gab 0,3392 g CO_2 u. 0,0795 g H_2O
II) 0,1235 g „ „ 7,8 ccm N (752 mm, 16°)

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_4N_2$:	Gefunden: I	II
C = 70,05 %	69,82 %	—
H = 6,60 %	6,72 %	
N = 7,11 %		7,28 %

Die Konstitution dieser Verbindung ist demnach:



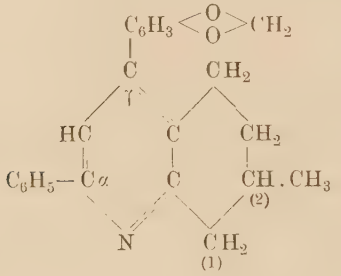
Sowohl das Monoxim, als auch das Dioxim des B-Diketons drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Die näheren Angaben sind aus der folgenden Übersicht zu ersehen.

	Schmelzpunkt	c (in Aceton)	l	α_D	$[\alpha]_D$
Monoxim	183—184°	0,005972	1 dm	— 0,096	— 16,08
Dioxim	197—199°	0,009628	1 dm	— 1,01	— 104,90

Die Lösungen zeigen keine Multirotation, wie sie bei Oximen vielfach beobachtet wurde.[1])

[1]) Vergl. z. B. O. Ruff, Ber. 31, 1576, 1577 (1898).

4. Gewinnung des α-Phenyl-γ-piperonyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolins.



a.) Aus den Oximen.

Suspendiert man die Oxime der Diketone in trockenem Benzol und leitet trockenes Chlorwasserstoffgas ein, dann gehen dieselben unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in Lösung. Nach dem Verdunsten des Benzols verbleiben gelbe, schmierige Massen, die mit verdünnter Natronlauge behandelt, mehr oder weniger rasch fest werden und sich dann aus verdünntem Alkohol umkristallisieren lassen. Auf diese Weise erhält man die Base in glänzenden, schwach gelb gefärbten, zu Drusen vereinigten Blättchen vom Schmelzpunkt 125—126°. Der Körper löst sich in Aceton, Benzol, Chloroform, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol in der Kälte leicht auf, ziemlich leicht in Methyl- und Äthylacetat, wie auch in Äther, Alkohol und Eisessig beim Erwärmen. In siedenden Ligroïn ist er ziemlich gut, schwer jedoch in Methylalkohol und Petroläther, löslich.

Das auf diese Weise aus dem bei 183—184° schmelzenden Monoxim des Isodiketons erhaltene Produkt lieferte bei der Analyse die folgenden Werte:

I) 0,1334 g Substanz gab 0,3929 g CO_2 u. 0,0742 g H_2O
II) 0,1744 g „ „ 6,3 ccm N (754 mm, 17°)

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2N$:	Gefunden: I	II
C = 80,47 %	80,32 %	—
H = 6,12 %	6,23 %	—
N = 4,08 %	—	4,15 %

Die Base erweist sich in Chloroformlösung als rechtsdrehend.

Im 1 dm-Rohr beträgt $\alpha_D = +1{,}38^0$
($c = 0{,}0309$), demnach ist
$[\alpha]_D = +44{,}66^0$
und $[M]_D = +153{,}18^0$

Sie löst sich in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen leicht auf. Die Lösung ist gelb und scheidet beim Erkalten nichts ab. Auf Zusatz von viel Wasser erfolgt dagegen eine Abscheidung des Chlorhydrates, das aber wenig beständig ist und sich leicht hydrolysiert.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Tetrahydrochinolinderivat mit olivgrüner Farbe auf, die beim längeren Stehen in ein schmutziges Grün übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser erfolgt eine schwach gefärbte Ausscheidung.

Fügt man zur heissgesättigten alkoholischen Lösung der Base eine solche von Pikrinsäure, erwärmt kurze Zeit und lässt alsdann erkalten, so scheiden sich nach längerem Stehen orangegelbe Kristallmassen ab, die aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 180—181° (unter Zersetzung) zeigen. Wie aus der folgenden Stickstoffbestimmung ersichtlich, liegt das erwartete Pikrat vor:

0,1824 g Substanz gab 15,5 ccm N (746 mm, 18°)

Berechnet für $C_{29}H_{24}O_9N_4$:	Gefunden:
N = 9,79%	9,63%

Die Bestimmung der optischen Drehung des Pikrates in Chloroformlösung ergab folgendes:

$c = 0{,}009024$, $l = 1$ dm, $\alpha_D = 0{,}272^0$
daraus folgt für
$[\alpha]_D = -30{,}14^0$; $[M]_D = -172{,}4^0$

b) Aus den Diketonen.

Gibt man zu einer heissen Lösung von 3 g Diketon in absolutem Alkohol 1,8 g (= 3 Mol.) salzsaures Hydroxylamin und erwärmt weiter auf dem Wasserbad, so färbt sich die Flüssigkeit gelb. Nach halbstündigem Erwärmen lässt man

abkühlen, wobei sich nichts abscheidet, und giesst dann vorsichtig und unter gutem Umrühren in verdünnte Natronlauge ein, welche durch Eisstückchen gut gekühlt ist. Es scheiden sich flockige, weisslich-gelbe Massen aus, die filtriert und öfter mit Wasser gewaschen, schliesslich gut getrocknet und dann wiederholt mit leichtsiedendem Petroläther behandelt werden. Der in diesem lösliche Anteil hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Öltröpfchen, die aber durch geringe Mengen Methylalkohol fest werden und sich dann aus Äthylalkohol umkristallisieren lassen.

Das auf die beschriebene Weise aus dem A-Diketon erhaltene Produkt zeigte den Schmelzpunkt 125—126° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I) 0,1217 g Substanz gab 0,3581 g CO_2 u. 0,0666 g H_2O
II) 0,2326 g „ „ 8,5 ccm N (756 mm, 18°.)

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2N$:	Gefunden: I	II
C = 80,47 %	80,25 %	—
H = 6,12 %	6,14 %	—
N = 4,08 %	—	4,19 %

Die Löslichkeit, sowie das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure, ist dieselbe, wie die bereits oben von dem aus den Oximen erhaltenen Tetrahydrochinolinderivat angeführte.

Die Prüfung der Chloroformlösung im Polarisationsapparat ergab das Folgende:

c = 0,01805, l = 1 dm, α_D = + 0,80°
$[\alpha]_D$ = + 44,32°; $[M]_D$ = + 152,02°.

Mit Pikrinsäure wurde in alkoholischer Lösung ein Pikrat erhalten, das dem oben beschriebenen (Vgl. S. 65.) gleich ist und den Schmelzpunkt 180—181° (unter Zersetzung) besass.

0,1126 g Substanz gab 9,7 ccm N bei 750 mm und 17°.

Berechnet für $C_{29}H_{24}O_9N_4$:	Gefunden:
N = 9,79 %	9,86 %

Bestimmung der optischen Drehung in Chloroform: (bei 17°)

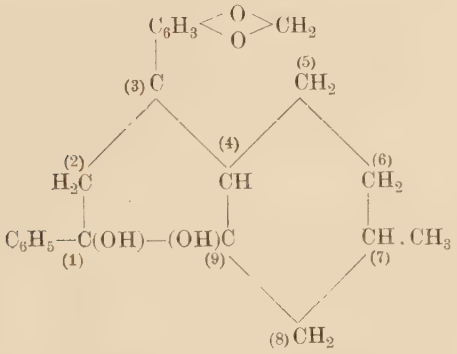
c = 0,01231, l = 1 dm, α_D = — 0,376
$[\alpha]_D$ = — 30,52; $[M]_D$ = — 174,57.

Das Pikrat ist in kaltem Äther, Aceton, Chloroform und Pyridin leicht löslich, ebenso in siedendem Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Petroläther und Ligroïn.

Aus Vorstehendem ist zu ersehen, dass die aus beiden Diketonen, direkt, oder mit Hilfe der Oxime, erhaltenen Tetrahydrochinolinbasen chemisch und optisch identisch sind. (Vgl. Theoret. Teil, S. 26).

---

5. Reduktion der stereoisomeren semicyklischen 1,5-Diketone. Bildung der stereoisomeren 1,9-Dioxy-1-phenyl-3-piperonyl-7-methylhydrindene:



a) Reduktion des A-Diketons.

α) Mit Natriumamalgam.

5 g des Diketons werden in der zwanzigfachen Menge 90 %igen Alkohols unter Erwärmen gelöst und zu dieser Lösung im Verlauf von drei Tagen 600 g 3 %iges Natriumamalgam (das ist das über 20-fache der theoretischen Menge) zugegeben. Um zu verhindern, dass sich das Diketon beim Erkalten des Alkohols wieder ausscheidet, wird das Gefäss zweckmässig in ein auf 60—70° erwärmtes Wasserbad gestellt. Die alkoholische Flüssigkeit wird durch Verwendung

eines Rührwerkes dauernd in Bewegung gehalten und zur Bindung des entstehenden Alkalis beständig ein Strom von Kohlendioxyd eingeleitet. Nach beendeter Reduktion wird von ausgeschiedenem Natriumkarbonat abfiltriert. Das nach dem Verdampfen des Alkohols erhaltene ölige Produkt wird durch öfteres Auskochen mit leichtsiedendem Petroläther — doch schwierig — kristallinisch und lässt sich dann aus Alkohol umkristallisieren. Es resultieren feine, weisse, zu Drusen angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 66—68°, welche die folgenden Analysenwerte lieferten:

I) 0,1220 g Substanz gab 0,3362 g CO_2 und 0,0785 g H_2O
II) 0,1326 g „ „ 0,3659 g CO_2 „ 0,0861 g H_2O

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_4$:	Gefunden: I	II
C = 75,41 %	75,16 %	75,26 %
H = 7,11 %	7,21 %	7,28 %

Dieser Körper löst sich in kaltem Aceton, Äther und Chloroform leicht auf, ebenso in Essigsäureäthylester und Pyridin, schwieriger in Benzol, leicht auch in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Petroläther und Ligroïn.

Sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure ist aus der Tabelle II S. 71 zu ersehen.

Das Reduktionsprodukt erweist sich in Chloroformlösung als linksdrehend:

$$c = 0{,}15724,\ l = 1\ \text{dm},\ \alpha_D = -0{,}60^0$$

Hieraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = -3{,}82^0,\ [M]_D = -13{,}97^0.$$

β) Mit Zinkstaub und Eisessig.

2 g Diketon werden in 20 g Eisessig gelöst, hierzu 5 g Zinkstaub gegeben und das Ganze 5 Stunden lang am Rückflusskühler auf Siedetemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Zinkstaubes durch Filtration fällt man das Filtrat mit Wasser und erhält auf diese Weise einen weissen Niederschlag, der abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wird. Die erhaltenen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 152—154°, bestanden also aus unverändertem Ausgangsmaterial.

γ) Mit Jodwasserstoff und Phosphor.

Ein Gemenge von 1 g A-Diketon, 2 g rotem Phosphor und 10 g Jodwasserstoff (sp. G. 1,7) wurde im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 140° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der Inhalt derselben wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit schwefliger Säure, darauf mit Natriumthiosulfat, schliesslich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedunstet und man erhielt ein schwach gefärbtes Öl, aus dem man nach dem unter (α) beschriebenen Verfahren Kristalle vom Schmelzpunkt 66—68° isolieren konnte. Dieses Reduktionsverfahren führte also zu dem gleichen Resultat, wie dasjenige mit Natriumamalgam.

b) Reduktion des Iso-Diketons.

α) Mit Natriumamalgam.

Die Anordnung für diesen Versuch ist die gleiche, wie die oben beschriebene, doch erhält man schon durch blosses Abdunsten der alkoholischen Lösung schöne, glänzende Prismen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 83—84° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Diols sind ähnlich denjenigen des A-Diketons.

I) 0,1158 g Substanz gab 0,3190 g CO_2 und 0,0731 g H_2O
II) 0,1652 g „ „ 0,4558 g CO_2 „ 0,1053 g H_2O

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_4$:	Gefunden: I	II
C = 75,41 %	75,13 %	75,24 %
H = 7,11 %	7,09 %	7,14 %

Die Bestimmung der optischen Aktivität dieses Diols wurde in Chloroformlösung ausgeführt,[1])

$c = 0{,}02184$, $l = 2$ dm, $\alpha_D = -1{,}11°$
$[\alpha]_D = -25{,}35°$, $[M]_D = -92{,}78°$.

[1]) Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, s. Tabelle II, S. 71

β) Mit Zinkstaub und Eisessig.

Der Versuch wurde nach der bereits oben beschriebenen (Vergl. S. 69) Methode durchgeführt. Man erhielt auch hierbei nur unverändertes B-Diketon.

γ) Mit Jodwasserstoff und Phosphor.

Nach diesem Verfahren, welches ebenso wie das auf S. 69 angegebene, ausgeführt wurde, erhielt man das bei 83—84° schmelzende Diol.

---

6. Einwirkung von Semicarbazid auf die stereoisomeren 1,9-Dioxy-1-phenyl-3-piperonyl-7-methylhydrindene.

a) Auf das Stereoisomere vom Schmelzpunkt 66—68°.

1 g des Diols wurden in 20 g siedendem Alkohol gelöst und hierzu die wässrige Lösung von 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,5 g Kaliumacetat gegeben, darauf das Gemisch 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen schieden sich Kristalle ab, die denselben Schmelzpunkt zeigten, wie das Diol. Es hatte also keine Reaktion stattgefunden.

Dieses Resultat ändert sich nicht, auch wenn die Lösung noch längere Zeit erwärmt wird. Auch nach achttägigem Stehen tritt keine nachweisbare Veränderung ein.

Nach dem Abfiltrieren des unveränderten Diols wurde das Filtrat mit Wasser gefällt, wodurch ein flockiger, weisser Niederschlag entstand, der abgesaugt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen wurde. Er zeigte keine Stickstoffreaktion.

Tabelle II.

Verhalten der beiden stereoisomeren Diole gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Diketon	Fp. des entsprechenden Diols	Farbe der Lösungen: zu Anfang	nach 1 Stunde	nach 2 Stunden	nach 24 Stunden	Eingiessen der Lösung in Wasser	Eingiessen der erwärmten[1]) Lösung in Wasser
A	66 - 68°	Ponceau G[2]) H.S.10 Nr. 35	Echtbraun, dunkler als H.S.15 Nr. 80	Echtbraun, etwas dunkler	dunklere Nüance als nebenstehend	dunkelbraune, flockige Ausscheidung	Ausscheidung dunkler als nebenstehend
B	83 - 85°	Ponceau G H.S.10 Nr. 35	Echtbraun, mit gelbl. Stich H.S.15 Nr. 80	Echtbraun, etwas dunkler	dunklere Nüance als nebenstehend	dunkelbraune, flockige Ausscheidung	Ausscheidung dunkler als nebenstehend

[1]) Durch halbstündiges Erwärmen auf dem Dampfbad färben sich die Lösungen dunkler. Übersättigt man die von der Ausscheidung durch Filtration befreiten Lösungen, die geringe Fluorescenz zeigen, mit Natronlauge, so färben sich dieselben gelb.

[2]) Vergl. S. 57 Anm.

b) Auf das Stereoisomere vom Schmelzpunkt 83—84°.

Der Versuch wurde in derselben Weise durchgeführt, jedoch war auch hier kein stickstoffhaltiges Produkt zu erhalten.

Es ist sonach anzunehmen, dass bei der Reduktion der stereoisomeren 1,5-Diketone beide Ketogruppen in Alkoholgruppen umgewandelt worden sind.

7. Oxydation des A-Diketons.

a) Mit Kaliumpermanganat.

1 g des A-Diketons wurden in 120 g Methylacetat in der Kälte gelöst und innerhalb acht Tagen vorsichtig und nach und nach 50 ccm einer 3 %igen Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Dies entspricht 0.228 g O, für 1 g Diketon berechnet 0,22 g O (= 5 Atome). Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins und Verdunsten des Filtrates erhielt man das unveränderte Diketon zurück. Es war also sonach nur ein Teil des Methylacetats oxydiert worden.

b) Mit konzentrierter Salpetersäure (sp. G. 1,2).

2 g des A-Diketons wurden mit 20 g konzentrierter Salpetersäure 1 Stunde auf dem Sandbade am Rückflusskühler erwärmt. Das Diketon schmolz zu einem gelben Öl, aus dem Gasblasen aufstiegen. Das Öl färbte sich dunkler unter Entwicklung braunroter Dämpfe. Nach dem Erkalten wurde Natronlauge zugegeben, bis zur schwach alkalischen Reaktion, alsdann das Ganze mit Äther ausgeschüttelt.

Beim Verdampfen des Äthers erhielt man ein dunkelrotbraunes Harz, welches nicht weiter untersucht wurde. Die wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und die entstandene weisse Fällung mit Äther aufgenommen, darauf die Flüssigkeit noch

mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten, getrockneten Ätherlösungen schieden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels fast weisse, kristallinische Massen ab, die man im Wasserdampfstrom destillierte Sowohl das Destillat, als auch der Rückstand wurden mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten des Auszuges des ersteren hinterblieb eine feste Masse, die nach dem Umkristallisieren aus wenig heissem Wasser kleine, weisse Blättchen lieferte. Diese schmolzen bei 120—121° und waren sublimierbar, also Benzoesäure.

Der Ätherextrakt des Destillationsrückstandes hinterliess nach dem Abdunsten des Lösungsmittels eine sehr geringe Menge eines schwach gefärbten Öles, welches nicht zum Erstarren zu bringen war und das nicht weiter untersucht wurde.

c) Mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung.

Zu einer Lösung von 3 g A-Diketon in 20 g Eisessig wurde in der Kälte langsam eine Lösung von 9 g Chromtrioxyd in 100 g Eisessig zugegeben und 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkelrotbraune Färbung ist dann in eine grüne umgeschlagen. Nachdem der grösste Teil des Eisessigs durch direktes Destillieren entfernt war, wurde der Rest im Dampfstrom abgeblasen, bis das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte. Der Rückstand wurde durch Filtration von dem ausgeschiedenen basisch essigsaurem Chromoxyd getrennt und im Hagemann'schen Apparat erschöpfend ausgeäthert.

Nach dem Trocknen des ätherischen Extraktes über Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Es verblieb ein schwach gefärbtes Öl, das jedoch bald erstarrte und dann wiederholt mit Ligroïn ausgekocht wurde. Die Ligroïnlösungen schieden nach dem Erkalten kleine Nädelchen einer Säure ab, die den Schmelzpunkt 86—87° zeigte und als 3-Methyladipinsäure anzusprechen ist. (Vergl. Theoretischen Teil S. 23). Die geringe von mir erhaltene Menge dieser

Säure gestattete es mir nicht eine quantitative Bestimmung ihres spezifischen Drehungsvermögens auszuführen. Es konnte nur festgestellt werden, dass sie, in wässriger Lösung, rechts drehte.[1])

Das Destillat der Wasserdampfdestillation wurde, nachdem es mit Hilfe von Natronlauge schwach alkalisch gemacht worden war, zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und angesäuert, alsdann das Ganze mit Äther ausgeschüttelt und die nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Masse wiederholt mit wenig Wasser und darauf mit Äther behandelt. Schliesslich wurde der Rückstand aus dem Äther fast fest und aus wenig heissem Wasser konnten kleine Blättchen von Benzoesäure (Fp. 121°) erhalten werden.

— – —

8. Trockene Destillation der beiden stereoisomeren 1,5-Diketone.

a) Unter gewöhnlichem Druck.

Erhitzt man die Diketone in einem Fraktionierkolben über ihren Schmelzpunkt, dann beginnen sie sich zu bräunen und bei 165—170° gehen farblose bis schwach gelb gefärbte Tröpfchen über, die den charakteristischen Geruch des Methylhexanons besitzen. Dieses Keton habe ich charakterisiert durch das Semicarbazon, welches auf Zusatz einer Semicarbazidlösung zu der methylalkoholischen Lösung des Destillates in

[1]) Tiemann und Schmidt (Ber. 29, 908 (1896) geben für die β-Methyladipinsäure in wässriger (33%iger) Lösung im 1 dm-Rohr die Drehung +2° an. ($[\alpha]_D$ = ca. 6,0°)

Manasse und Rupe (Ber. 27, 1818 (1894)) fanden für dieselbe $[\alpha]_D = +8{,}42°$.

Speransky (C. 1902 I, 1294) stellte fast dieselbe optische Drehung fest, nämlich: $[\alpha]_D = +8{,}38°$.

Blättchen ausfiel und den von Wallach[1]) angegebenen Schmelzpunkt 180° hatte.

Unterbricht man das Erhitzen bei 175°, dann kann man im Rückstand auch das Piperonylidenacetophenon leicht nachweisen. Er färbt konzentrierte Schwefelsäure rot. (Vergl. S. 53). In siedendem Alkohol gelöst und in dieser Lösung kurze Zeit mit etwas Tierkohle gekocht, scheiden sich nach dem Erkalten Kristalle des Piperonylidenacetophenons vom Fp. 122° ab.

Das aus beiden Diketonen auf die beschriebene Weise erhaltene β-Methylhexanon erwies sich als rechtsdrehend.

b) Unter vermindertem Druck.

Beim Erhitzen im Vakuum zersetzen sich beide Diketone ebenfalls. Zu einem kleinen Teil destillieren sie jedoch unzersetzt und es scheint, als ob das A-Diketon in grösserer Menge übergeht, als das Iso-Diketon, dass es also beständiger ist. Unter 12 mm Druck beginnen die Diketone bei 75° zu destillieren. Das Thermometer steigt jedoch rasch weiter und es kann keine bestimmte Zersetzungstemperatur angegeben werden. Bei 220° wurden die Destillationen unterbrochen.

Die Destillate, welche den Geruch des Methylhexanons zeigten, bestanden aus einem schwach gelb gefärbten Öle, aus dem sich weisse Kristallnadeln ausgeschieden hatten. Die Kristalle wurden durch Filtrieren entfernt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Sie zeigten denselben Schmelzpunkt, wie die verwendeten Diketone.

Die Destillationsrückstände stellten braune, klebrige Massen dar, die jedoch mit Petroläther fest wurden und sich dann aus Alkohol umkristallisieren liessen.

Man erhielt gelbe Kristalle des Piperonylidenacetophenons (Fp. 122°).

---

[1]) Ann. 289, 338 (1887).

9. Versuche der Spaltung der beiden stereoisomeren Diketone mit alkoholischer Kalilauge.

1 g A-Diketon wird in 20 ccm heissem Alkohol gelöst und dann 10 g einer 20 %igen alkoholischen Kalilauge zugegeben, sodann 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und zeigt den Geruch des Acetophenons. Sie wird direkt im Wasserdampfstrom destilliert und es gelingt dann im Destillat das Acetophenon nachzuweisen, wenn man dasselbe mit viel Äther durchschüttelt, den Äther abdestilliert, den Rückstand mit wenig Alkohol aufnimmt und eine wässrige Semicarbazidlösung zugibt. Es fallen augenblicklich weisse Blättchen des Acetophenonsemicarbazons [1]) aus. (Fp. 196—198 °).

Äthert man den Rückstand der Wasserdampfdestillation, der braune schmierige Massen enthält, aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers eine harzige Masse, die ich nicht kristallinisch erhielt.

Versuche mit dem Iso-Diketon führten zu demselben Resultat.

Kocht man die alkoholischen Lösungen der Diketone nur kurze Zeit, etwa 20 Minuten, mit Kalilauge, dann bleibt ein Teil der Diketone unverändert und ich konnte beobachten, dass das A-Diketon etwas beständiger ist, als das B-Diketon. Durch Digerieren mit wenig Äther erhält man die Diketone leicht zurück. Sie zeigen den ihnen eigentümlichen Schmelzpunkt und das gleiche optische Verhalten. Eine Umlagerung oder Racemisierung (Vergl. S. 77) hat also nicht stattgefunden.

Der Äther hinterlässt nach dem Verdunsten ein gelbliches Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen ist und sich als optisch aktiv erweist:

Für $c = 0{,}01267$ (in Alkohol) ist $\alpha_D = +0{,}1°$, $l = 2$ dm
$[\alpha]_D = +39{,}45°$.

---

[1]) Vergl. Stobbe, Ann. 308, 124, (1899).

In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit gelbbrauner Farbe löslich.

Es ist somit nicht möglich gewesen Monopiperonylidenmethylhexanon (Vergl. S. 49) unter den Spaltungsprodukten der semicyklischen Diketone nachzuweisen.

---

10. Versuche der Racemisierung der stereoisomeren Diketone.

Im Theoretischen Teil (Vergl. S. 34) habe ich bereits erwähnt, dass diese Versuche zu keinem positiven Resultate führten.

Die Diketone verändern ihre spezifische Drehung weder beim längeren Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim längeren Erwärmen im Dampftrockenschrank auf ca. 95°.

Auch nach Erwärmung derselben in Lösung (Anisol) konnte keine Drehungsänderung konstatiert werden.

Vergleichende Bestimmungen dieser Art liessen sich nur in Anisollösung ausführen, da die Lösungen der Diketone in Essigsäureanhydrid und Naphtalin sich schon bei kurzem Erwärmen auf den Siedepunkt des Lösungsmittels merklich zersetzen.

Kochen der Diketone in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure führte gleichfalls zu keiner Racemisierung.

In den folgenden Tabellen (S. 78 und 79) sind die einzelnen ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle III.

Versuche der Racemisierung der beiden stereoisomeren 1,5-Diketone durch längeres Stehen und Erwärmen in Substanz, sowie Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung.

	Diketon	c in Chloroform	α_D im 1 dm-Rohr	$[\alpha]_D$
Älteres Präparat von Demure (Vergl. S. 20) nach etwa zweijährigem Aufbewahren	A	0,03411	$-0{,}670^0$	$-19{,}63^0$
	B	0,04092	$+2{,}830^0$	$+69{,}13^0$
Neueres Präparat nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol. exsiccatortrocken	A	0,03370	$-0{,}661^0$	$-19{,}61^0$
	B	0,03093	$+2{,}140^0$	$+69{,}17^0$
Dasselbe etwa 50 Stunden im Dampftrockenschrank auf ca. 95^0 erwärmt	A	0,04526	$-0{,}890^0$	$-19{,}62^0$
	B	0,04633	$+3{,}200^0$	$+69{,}10^0$
Dasselbe in alkoholischer Lösung 3 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Das auskristallisierte Produkt exsiccatortrocken untersucht	A	0,05429	$-1{,}060^0$	$-19{,}53^0$
	B	0,04037	$+2{,}790^0$	$+69{,}11^0$

Tabelle IV.

Versuche der Racemisierung der beiden stereoisomeren 1,5-Diketone durch Erwärmen in Lösungen. Die Lösungen wurden direkt polarisiert.

Lösungsmittel der Diketone	Siedepunkt	Diketon	Ohne Erwärmen			$[\alpha]_D$ nach dem Erwärmen der entsprechenden Lösungen während:		
			c	α_D	$[\alpha]_D$	1 Stunde	2 Stunden	12 Stunden
Essigsäureanhydrid	138°	A	0,03798	−0,68°	−17,90°	Es tritt beim Erwärmen der Lösung sofort Zersetzung ein unter Braunfärbung, daher keine Ablesung möglich.		
		B	0,04321	+2,04°	+47,21°			
Anisol	155°	A	0,03917	−0,33°	−8,42°	−8,30°	−8,30°	−8,23°
		B	0,09300	+3,59°	+38,60°	—	—	+38,50°
Naphtalin	218°	A	Beim Einbringen der Diketone in siedendes Naphtalin tritt sofort Zersetzung unter Braunfärbung ein. Eine Ablesung (in Chloroformlösung) wegen zu dunkler Farbe der Lösung unmöglich.					
		—						
		B						

11. Versuche der Anlagerung von β-Methylcyklohexanon an Piperonylidenacetophenon bei Gegenwart von Piperidin und Diäthylamin.

Die Addition des Methylhexanons an das Piperonylidenacetophenon erfolgt am leichtesten bei Gegenwart von Natronlauge in der bereits (S. 55) beschriebenen Weise.

Piperidin und Diäthylamin erweisen sich hier als Kondensationsmittel wenig brauchbar. Bei gewöhnlicher Temperatur scheinen sie nur einen sehr geringen kondensierenden Einfluss auszuüben. Beim längeren Erwärmen finden andrerseits Nebenreaktionen statt, sodass teilweise harzige Produkte entstehen. Nach mehrmonatigem Stehen werden diese jedoch teilweise kristallinisch, man kann dann die Verunreinigungen leicht durch Waschen mit etwas kaltem Alkohol entfernen. Die so erhaltenen weissen Kristallmassen schmelzen unscharf zwischen 115—128° entsprechen also ganz dem mit Hilfe von Natronlauge in viel kürzerer Zeit erhaltenen Rohprodukt. (Vergl. S. 56).

B. Anlagerung von Cyklopentanon an Piperonylidenacetophenon.

1. Das Cyklopentanon.

Die Synthese dieses Ringketons aus adipinsaurem Kalk, sowie seine Gewinnung aus Holzölen ist von J. Wislicenus und seinen Schülern[1]) ausgeführt worden.

Mit Aldehyden reagiert es, wie das β-Methylhexanon (Vergl. S. 48) sehr leicht. Solche Kondensationen sind von Vorländer[2]) beschrieben worden und zwar erhielt dieser Forscher u. a. durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyklopentanon — neben geringen Mengen einer schwer isolierbaren Monobenzylidenverbindung — das in gelben Nadeln kristallisierende Dibenzylidencyklopentanon (Schmelzpunkt 189°).

Auf der Entstehung dieser charakteristischen Verbindung beruht ein von Vorländer und Hobohm[3]) angegebenes Verfahren zum Nachweis des Cyklopentanons, das ich im Anfang meiner Untersuchungen oft benutzte, später jedoch durch eine bequemere und charakteristischere Methode ersetzt habe, welche ich S. 83 anführe und die vielleicht an Interesse gewinnt,

[1]) J. Wislicenus und Hentzschel, Ann. 275, 312, 318 (1893), Gärtner, Diss. Leipzig 1892, S. 9; Verweij, Diss. 1896, S. 11, Meiser, Diss. 1898, S. 17.

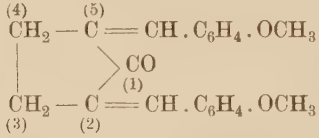
[2]) Ber. 29, 1838 (1896).

[3]) Ber. 29, 1840 (1896).

nachdem Ossian Aschan einen beachtenswerten Vorschlag gemacht hat das Cyklopentanon aus Petrolätherdestillaten darzustellen. [1])

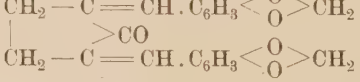
Ähnlich dem Benzaldehyd reagieren auch Anisaldehyd, Furfurol und Zimmtaldehyd. [2]) Ebenso auch Piperonal.

2. Kondensation von Cyklopentanon mit Anisaldehyd. Gewinnung des 2,5-Dianisylidencyklopentanons.



Diese Verbindung ist bereits von Vorländer und Hobohm [3]) beschrieben worden. Man erhält sie leicht durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Anisaldehyd (2 Mol.) und Cyklopentanon (1 Mol.) in alkoholischer Lösung. Hellgelbe, fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 212°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll fuchsinroter Farbe — welche alsbald eine rotviolette Nüance annimmt — lösen. Auf Zusatz von Wasser fällt das Dianisylidencyklopentanon unverändert aus.

3. Kondensation von Cyklopentanon mit Piperonal. Gewinnung des 2,5-Dipiperonylidencyklopentanons.



[1]) Vortrag auf dem V. Internat. Kongress für angewandte Chemie; am 8. Juni 1903; vergl. Chem.-Ztg. 27, 651 (1903); Bericht von Witt und Pulvermacher, Berlin 1904 Band II, S. 684 und folg., sowie Ber. 32, 1771 (1899), Ann. 324, 3 (1902).

[2]) Ber. 29, 1838 (1896).

[3]) Ber. 29, 1838 (1896).

Ein Gemisch von 2 g (1 Mol.) Cyklopentanon und 6,8 g (2 Mol.) Piperonal, in Alkohol gelöst, färbt sich nach Zusatz einer geringen Menge 10 %iger Natronlauge sofort gelb. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald und nach kurzer Zeit scheiden sich unter geringer Erwärmung derselben gelbe Kristallmassen ab. Diese sind in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Essigsäureäthylester und Petroläther schwer löslich, in Eisessig lösen sie sich dagegen in der Wärme, in Chloroform bereits in der Kälte, leicht auf. Zweckmässig kristallisiert man das Dipiperonylidencyklopentanon aus Eisessig um, oder man fällt die kaltgesättigte Chloroformlösung mit Äther oder Petroläther, wobei man es in Form feiner, gelber Nädelchen vom Schmelzpunkt 252° erhält.

I) 0,1927 g Substanz gab 0,5114 g CO_2 und 0,0826 g H_2O
II) 0,1149 g „ „ 0,3047 g CO_2 „ 0,0486 g H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_5$:	Gefunden: I	II
C = 72,41 %	72,38 %	72,21 %
H = 4,60 %	4,80 %	4,74 %

In konzentrierter Schwefelsäure ist dieser Körper mit tiefdunkelblauer Farbe löslich, welche Färbung schon nach kurzer Zeit in eine violette übergeht.

Ähnlich dem Dipiperonylidenmethylcyklohexanon (Vergl. S. 52) ist auch das Dipiperonylidencyklopentanon selbst in der Wärme ziemlich beständig gegen konzentrierte alkoholische Kalilauge.

Nachweis von Cyklopentanon.

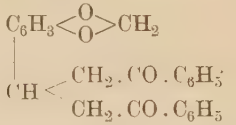
Zu der auf Cyklopentanon zu prüfenden Flüssigkeit gibt man etwas Alkohol, sowie die alkoholische Lösung von Piperonal (im Überschuss), dann einige Tropfen 40 %ige Natronlauge. Ist Cyklopentanon vorhanden, so tritt Gelbfärbung ein und zwar selbst bei Anwesenheit geringer Mengen innerhalb kurzer Zeit, bei sehr geringen Mengen nach einigem Stehen. Bald trübt sich das Gemisch und scheidet einen gelben Niederschlag ab, den man abfiltriert. Man wäscht mit etwas Alkohol, dann mit Wasser nach und bringt etwas des Niederschlages auf einen

Tonscherben. Selbst die geringste Menge des gelben Niederschlages zeigt beim Zugeben eines Tropfens konzentrierte Schwefelsäure eine tiefdunkelblaue, ganz charakteristische Färbung.

Ich habe diesen Nachweis wiederholt benutzt und gefunden, dass er viel einfacher zu handhaben ist, als der von Vorländer und Hobohm (a. a. O.) angegebene.

---

4. Kondensation von Piperonylidenacetophenon mit Acetophenon. Gewinnung des Piperonylidendiacetophenons.



2 g Piperonylidenacetophenon werden in 30 ccm absoluten Alkohols in der Wärme gelöst, hierzu 2 g (ca. 2 Mol.) Acetophenon und 2 g 40 %ige Natronlauge zugegeben, darauf das Ganze 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das braune Reaktionsgemisch scheidet beim Erkalten auf Zusatz von Wasser schmierige Massen ab, die aber innerhalb kurzer Zeit kristallinisch werden und sich dann aus Alkohol umkristallisieren lassen. Man erhält glänzende, weisse Blättchen des Piperonylidendiacetophenons vom Schmelzpunkt 124—125°. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich dieselben mit gelber Farbe auf. Mit Hydroxylamin liefert dieses Diketon in alkoholischer Lösung leicht das in Nadeln kristallisierende Dioxim vom Schmelzpunkt 165°.

Analyse des Piperonylidendiacetophenons:

I) 0,1163 g Substanz gab 0,3296 g CO_2 und 0,0562 g H_2O
II) 0,2298 g „ „ 0,6516 g CO_2 „ 0,1119 g H_2O

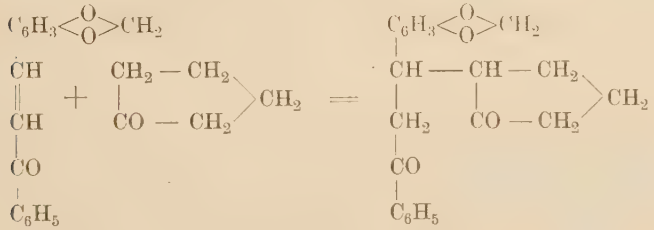
Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4$:	Gefunden: I	II
C = 77,42 %	77,30 %	77,33 %
H = 5,37 %	5,42 %	5,44 %

---

5. Einwirkung von Cyklopentanon auf Piperonylidenacetophenon bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin.

Im Theoretischen Teil (Vergl. S. 40) habe ich schon auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche die Versuche zeigten ein festes, kristallinisches Additionsprodukt aus Piperonylidenacetophenon und Cyklopentanon zu erhalten. Aus den bereits erwähnten Versuchen die beiden Ketone in Reaktion zu bringen, geht hervor, dass es keinen festen Anhaltpunkt gibt, das Ende derselben zu erkennen.

Ich habe nun gefunden, dass man nach der im folgenden beschriebenen Methode ein öliges Produkt bekommt, das mit Semicarbazid leicht und in guter Ausbeute (über 70%) das Disemicarbazon des β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenons liefert. Es muss demnach angenommen werden, dass eine Addition des Cyklopentanons an das ungesättigte Keton entsprechend der folgenden Gleichung stattgefunden hat:



Das Gemisch von 10 g Piperonylidenacetophenon und 7 g Cyklopentanon wird auf dem Wasserbad erwärmt, wobei völlige Lösung eintritt. Auf Zusatz von 50 Tropfen Piperidin färbt sich die Masse dunkel und bleibt nach etwa halbstündigem weiteren Erwärmen auch beim Erkalten ölförmig. Zur Entfernung des überschüssigen Cyklopentanons destilliert man im Wasserdampfstrom, nimmt dann den Rückstand mit Äther auf und trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Äthers erhält man ein rotbraunes Öl, welches in kaltem Aceton, Chloroform und Essigester, in

warmem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroïn und Petroläther schwer löslich ist.

Beim Abkühlen der heissgesättigten, wie beim langsamen Verdunsten der kaltgesättigten Lösung, scheiden sich stets gelbliche Öltropfen ab, welche auch in starker Kälte nicht kristallinisch erstarren. Auch die Versuche Kristalle durch vorsichtiges Ausfällen kaltgesättigter Aceton- und Chloroformlösungen mit Ligroïn bezw. Petroläther zu erhalten, waren ohne Erfolg. Eine Analyse dieses öligen Rohproduktes ergab folgende Zahlen:

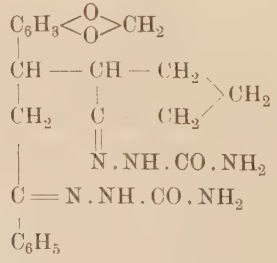
0,2278 g Substanz gab 0,6205 g CO_2 und 0,1155 g H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_4$:	Gefunden:
C = 75,00%	74,29%
H = 5,95%	5,68%

Der einzige noch mögliche Weg zu einem kristallinischen 1,5-Diketon zu gelangen blieb in der Spaltung des Disemicarbazons, die mir auch nach vielen vergeblichen Versuchen geglückt ist. Bevor ich auf diese eingehe ist es nötig die Gewinnung des Disemicarbazons zu beschreiben.

---

6. Einwirkung von Semicarbazid auf das rohe, ölige 1,5-Diketon. Gewinnung des β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenondisemicarbazons.



10 g des rotbraunen Öles werden in 100 g Alkohol gelöst und hierzu die wässrige Lösung von 8,3 g ($2^1/_2$ Mol.)

Semicarbazidchlorhydrat und 7,3 g Kaliumacetat zugegeben. Nach einigen Tagen haben sich weisse Kristallmassen abgeschieden. Sie werden abgesaugt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, sodann aus viel Alkohol umkristallisiert. Man erhält weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215° (unter Zersetzung). Diese sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Eisessig — selbst bei Siedetemperatur sehr schwer löslich. Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz führte zu folgenden Zahlen:

I) 0,1520 g Substanz gab 0,3352 g CO_2 und 0,0892 g H_2O
II) 0,1381 g „ „ 20,5 ccm N (756 mm, 16°.)

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_4N_6 + C_2H_6O$:	Gefunden: I	II
C = 60,48%	60,18%	—
H = 6,45%	6,58%	-
N = 16,93%	—	17,22%

Das Disemicarbazon enthält also 1 Molekul Kristallalkohol, den es jedoch beim Trocknen bei 100—110° verliert.

0,1448 g Substanz verloren 0,0140 g

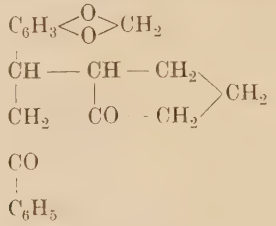
Berechnet für $C_{23}H_{26}O_4N_6 + C_2H_6O$:	Gefunden:
9,27% Alkohol	9,67%

Der Schmelzpunkt des durch Trocknen erhaltenen Körpers beträgt 215—216° (unter Zersetzung). Die Analyse desselben gab auf die Formel $C_{23}H_{26}O_4N_6$ stimmende Zahlen.

I) 0,1410 g Substanz gaben 0,3159 g CO_2 und 0,0720 g H_2O
II) 0,0783 g „ „ 12,8 ccm N (753 mm, 16°)

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_4N_6$:	Gefunden: I	II
C = 61,33%	61,07%	—
H = 5,78%	5,74%	—
N = 18,67%		18,89%

7. Spaltung des Disemicarbazons. Gewinnung des β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenons.



1 g des Disemicarbazons wird mit wenig Alkohol übergossen und das Gemisch, mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure vermischt, etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt hierbei Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Nach dem Erkalten derselben wird vorsichtig mit Wasser gefällt, wobei man einen nur schwach gefärbten Niederschlag erhält. Dieser wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und alsdann der Äther abgedampft. Man erhält so eine schwach gelb gefärbte schmierige Masse, die nach mehrmaligem Auskochen mit leichtsiedendem Petroläther fest wird und sich dann aus Alkohol umkristallisieren lässt.

Das Diketon kristallisiert in weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121°. Es ist in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester leicht, in Ligroïn und Petroläther schwer löslich. Die Lösung desselben in konzentrierter Schwefelsäure ist anfangs gelb gefärbt, die Farbe geht aber nach einiger Zeit in eine braune über.

Mit Hydroxylamin liefert das Diketon dieselben Oxime, die auch aus dem rohen, öligen Produkt erhalten worden waren und welche ich nachfolgend beschreiben werde.

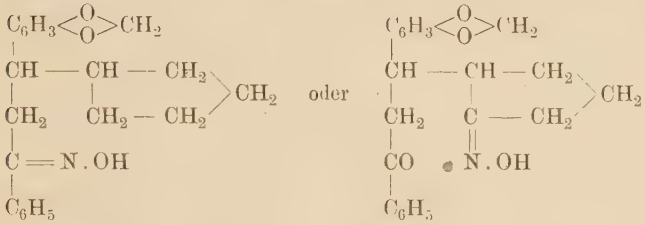
Die Analysen des Diketons gaben die folgenden Werte:

I) 0,1521 g Substanz gab 0,4173 g CO_2 und 0,0830 g H_2O
II) 0,1604 g „ „ 0,4404 g CO_2 „ 0,0874 g H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_4$:	Gefunden: I	II
C = 75,00%	74,82%	74,87%
H = 5,95%	6,11%	6,11%

8. Einwirkung von Hydroxylamin auf das rohe, ölige Additionsprodukt.

a) Gewinnung des Monoxims des β-Cyklopentanonylpiperonyl-acetophenons:

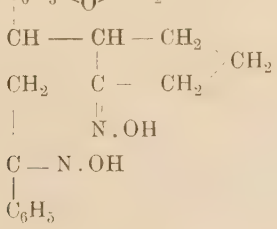


4 g des rohen Diketons werden in Alkohol gelöst und dann die wässrige Lösung von 0,9 g salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und 0,7 g Natriumkarbonat zugesetzt. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung von zu Warzen gruppierten feinen Kristallnadeln, die nach 10 Tagen abfiltriert, erst mit wenig Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich aus 90 %igem Alkohol umkristallisiert werden. Der so erhaltene Körper bildet kleine Nädelchen und schmilzt bei 133—134°.

I) 0,1330 g Substanz gab 0,3490 g CO_2 und 0,0722 g H_2O
II) 0,2266 g „ „ 8,0 ccm N (bei 757 mm und 16,5°)

Berechnet für $C_{21}H_{21}O_4N$:	Gefunden: I	II
C = 71,80 %	71,58 %	—
H = 5,98 %	6,08 %	—
N = 3,99 %	—	4,09 %

b) Gewinnung des Dioxims des β-Cyklopentanonylpiperonyl-acetophenons:



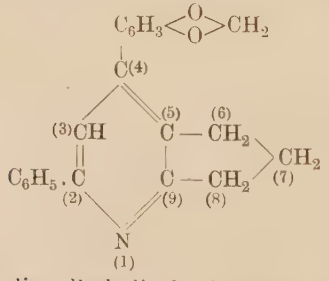
Lässt man einen Überschuss von freiem Hydroxylamin auf das in alkoholischer Lösung befindliche ölige 1,5-Diketon einwirken, so scheidet sich sofort das Dioxim desselben aus.

4 g des öligen Diketons werden in 50 g Alkohol gelöst und hierzu die wässrige Lösung von 2,4 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) und 1,9 g Natriumkarbonat gegeben. Die Ausscheidung beginnt sofort und ist in einigen Tagen beendet. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus viel 90 %igem Alkohol erhält man das reine Dioxim in sechsseitigen Blättchen vom Schmelzpunkt 193—194°.

I) 0,2934 g Substanz gab 0,7394 g CO_2 und 0,1531 g H_2O
II) 0,1550 g „ „ 10,6 ccm N (757 mm, 16,5°)
III) 0,3109 g „ „ 21,2 ccm N (752 mm, 21°)

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_4N_2$:	Gefunden: I	II	III
C = 68,85 %	68,75 %	—	—
H = 6,01 %	5,86 %	—	—
N = 7,65 %	—	7,92 %	7,68 %

9. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das rohe, ölige 1,5-Diketon. Gewinnung des 2-Phenyl-4-piperonyl-pyrhydrindens.



Erwärmt man die alkoholische Lösung von 4 g des rohen Diketons mit 4,0 g (= ca. 4 Mol.) festem salzsauren Hydroxylamin, so tritt lebhaftes Schäumen ein und das Salz geht unter Gelbfärbung der Flüssigkeit in Lösung. Giesst man diese

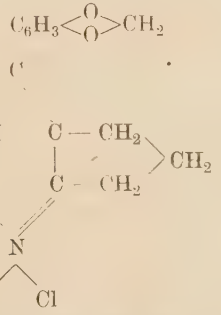
Lösung nach dem Erkalten in verdünnte Natronlauge ein, so scheidet sich eine schmierige, graubraune Masse ab, die jedoch bald fest wird und sich aus 90 %igem Alkohol umkristallisieren lässt. Es werden schwach gelb gefärbte, lange Nadeln von lebhaftem Glanze erhalten, die zu Drusen angeordnet sind. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie. Schmelzpunkt 124—125°.

I) 0,1235 g Substanz gab 0,3615 g CO_2 und 0,0640 g H_2O
II) 0,1318 g „ „ 0,3865 g CO_2 „ 0,0640 g H_2O
III) 0,2580 g „ „ 9,7 ccm N (759 mm, 16°)

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{21}H_{17}O_2N$:	I	II	III
C = 80,00 %	79,84 %	79,97 %	—
H = 5,40 %	5,80 %	5,45 %	—
N = 4,44 %	—	—	4,37 %

In heissem Wasser ist die Base schwer löslich; sie kristallisiert aus viel Wasser in langen, fast farblosen Nadeln. Leicht löslich sind diese in verdünnten Säuren, ferner in siedendem Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Methylalkohol, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, schwer löslich dagegen in Petroläther und Ligroïn.

Das Chlorhydrat des 2-Phenyl-4-piperonyl-pyrhydrindens.



Sehr leicht erhält man das salzsaure Salz der Base durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffgases in die absolut benzolische Lösung des Monoxims oder des Dioxims des β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenons. Die Lösung färbt sich gelbgrün und beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt

das salzsaure Salz des 2-Phenyl-4-piperonyl-pyrhydrindens, das aus absolutem Alkohol in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 260° kristallisiert.

Leitet man in die Lösung der Base in trockenem Benzol Salzsäuregas ein, so scheidet sich ebenfalls dasselbe Chlorhydrat als gelbgefärbte Kristallmasse aus. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die Lösung trübt sich aber bald, indem hydrolytische Spaltung unter Abscheidung der Base erfolgt. In trockener Luft sind jedoch die Kristalle des Salzes unverändert haltbar.

Die Chlorbestimmung desselben lieferte einen der obigen Formel entsprechenden Wert:

0,1532 g Substanz gab 0,0614 g AgCl

Berechnet für	Gefunden:
$C_{21}H_{17}O_2N . HCl$:	
$Cl = 10{,}10\%$	$9{,}92\%$

Das Sulfat des 2-Phenyl-4-piperonylpyrhydrindens.

Aus der Lösung der Base in heisser, überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure scheidet sich beim Erkalten eine schwach gelbliche Kristallmasse ab, die durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in gelben Kristallen erhalten wird, welche bei 215° schmelzen.

Wie die Schwefelsäurebestimmung ergibt, liegt das saure Salz vor:

0,2164 g Substanz gab 0,1226 g $BaSO_4$

Berechnet für	Gefunden:
$C_{21}H_{17}O_2N . H_2SO_4$:	
$23{,}24\%$ SO_4	$23{,}34\%$ SO_4

Das Pikrat des 2-Phenyl-4-piperonylpyrhydrindens.

Aus einer Lösung von 1,4 g des Pyrhydrindenderivates in absolutem Alkohol fallen auf Zusatz einer absolut alkoholischen Lösung von 1,0 g Pikrinsäure sofort lange, gelbe Nadeln des Pikrates aus. Dieses ist in den gewöhnlich angewendeten Lösungsmitteln schwer löslich, nur in Aceton etwas

leichter. Man kristallisiert es am besten aus ziemlich viel absolutem Alkohol um. Es schmilzt dann bei 189—190° unter Zersetzung und vorherigem Sintern.

I) 0,1632 g Substanz gab 15,0 ccm N (749 mm, 16,5°)
II) 0,0920 g „ „ 8,5 ccm N (749 mm, 16,5°)

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{27}H_{20}O_9N_4$:	I	II
N = 10,29%	10,53%	10,56%

10. Kondensation von β-Cyklopentanonyl-piperonylacetophenon mit Piperonal.

4 g des rohen, öligen Diketons werden in Alkohol gelöst, hierzu die alkoholische Lösung von 4 g Piperonal zugegeben und darauf die Mischung mit Eis gekühlt. Auf Zusatz von 4 ccm 10%iger Natronlauge tritt Dunkelfärbung ein. Man lässt das Gemisch zweckmässig 12 Stunden in Eis stehen und dann noch einige Tage bei Zimmertemperatur. Innerhalb weniger Tage haben sich gelbe, schmierige Massen abgeschieden, die beim Kochen mit Alkohol fest werden. Aus viel siedendem Alkohol scheiden sich beim Abkühlen kurze, beiderseits zugespitzte gelbliche Prismen vom Fp. 178—180° ab.

Sie sind in Äther sehr schwer löslich, in Äthylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Benzin, Methylalkohol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich, leicht dagegen in Eisessig, Toluol und Xylol in der Siedehitze, sowie in kaltem Chloroform.

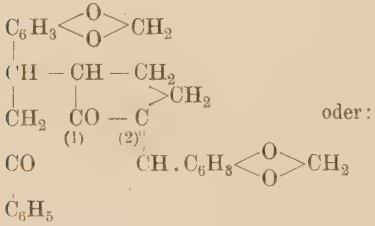
Am besten reinigt man den Körper durch Ausfällen der kaltgesättigten Chloroformlösung mit Äther oder Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Kristalle mit gelber Farbe aufgenommen. Die Färbung geht bald in eine orange, schliesslich rotbraune über.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

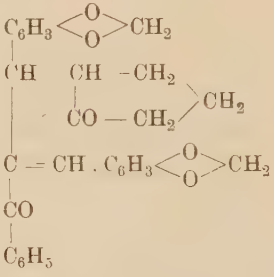
I) 0,1589 g Substanz gab 0,4317 g CO_2 und 0,0747 g H_2O
II) 0,2198 g „ „ 0,5973 g CO_2 „ 0,1037 g H_2O

Berechnet für $C_{29}H_{24}O_6$:	Gefunden: I	II
C 74,36 %	74,13 %	74.12 %
H = 5,13 %	5,27 %	5,28 %

Hieraus geht hervor, dass die Monopiperonylidenverbindung des Diketons vorliegt:



oder:



β-2-Piperonyliden-Cyclopentanonylpiperonylacetophenon

α-Piperonyliden-β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon.

Die Frage der Konstitution derselben habe ich bereits ausführlich erörtert. (Vergl. S. 36).

Die Verbindung erweist sich als ungesättigt. In Chloroform gelöst entfärbt sie eine Brom-Chloroformlösung augenblicklich. Schüttelt man sie mit einer sodaalkalischen Lösung von Kaliumpermanganat, so tritt sofort Entfärbung ein.

Die schon (S. 36) erwähnte Spaltung der Monopiperonylidenverbindung des Diketons mit Kalilauge wurde in folgender Weise ausgeführt:

0,5 g derselben wurden in 100 g siedendem Alkohol gelöst und zu der Lösung 10 g 20 %ige alkoholische Kalilauge zugefügt. Sogleich nach Zusatz des Alkalis trat Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Das Gemisch wurde dann vier Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Es roch stark nach Ace-

tophenon, welches durch Destillation im Dampfstrom entfernt und im Destillat mit Hilfe des Semicarbazons (Fp. 195—198°) nachgewiesen werden konnte. Im Rückstand hatten sich gelbe Massen abgeschieden, die abfiltriert wurden und sich als Dipiperonylidencyklopentanon erwiesen. (Fp. 252°).

Sorgt man bei der Kondensation des Diketons mit Piperonal nicht für nötige Abkühlung, sondern versucht man etwa diese in der Wärme auszuführen, dann führt die Reaktion lediglich zur Bildung des Dipiperonylidencyklopentanons.

---

11. Kondensation von β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon mit Anisaldehyd.

Eine Lösung von 4 g Diketon und 4 g Anisaldehyd in 200 g Alkohol färbt sich auf Zusatz von 4 ccm 10 %iger Natronlauge bald dunkler. Man arbeitet auch hier zweckmässig unter Eiskühlung. Nach einigen Tagen haben sich warzenförmige Kristallaggregate von schwach gelber Farbe am Boden abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und die am Boden festsitzenden Massen wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann aus Alkohol umkristallisiert. Die auf diese Weise erhaltenen Kristallnadeln können von anhaftenden Verunreinigungen durch Auskochen mit Äther im Soxhlett-Apparat befreit werden. Man kristallisiert sie mehrmals aus viel siedendem Methylalkohol um und erhält weisse Nädelchen vom Fp. 140—142°.

I) 0,1289 g Substanz gab 0,3608 g CO_2 und 0,0669 g H_2O
II) 0,2284 g „ „ 0,6404 g CO_2 „ 0,1184 g H_2O

Berechnet für $C_{29}H_{26}O_5$:	Gefunden: I	II
C = 76,65 %	76,34 %	76,47 %
H = 5,73 %	5,82 %	5,81 %

Der Körper ist in Aceton, Äthyl- und Amylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Toluol und Xylol in der Siedehitze, in Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, in Petroläther, Ligroïn und Benzin dagegen fast unlöslich.

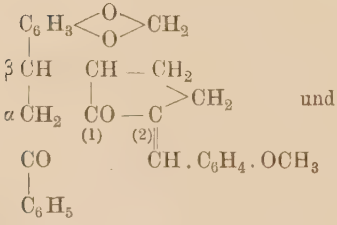
Die Kristalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auf, eine Färbung, die alsbald in orange, schliesslich rotbraun übergeht.

Der Körper erweist sich als ungesättigt.

Beim Erwärmen verläuft die Kondensation nicht in der beschriebenen Weise. Vielmehr erhält man dann die Dianisylidenverbindung des Cyklopentanons, erkenntlich an der fuchsinroten Färbung, welche dieselbe mit konzentrierter Schwefelsäure gibt.

Die Spaltung der Anisylidenverbindung des Diketons habe ich nicht ausgeführt, da anzunehmen war, dass sie keinen Rückschluss auf die Konstitution derselben gestatten würde. Es kommen folgende zwei Formeln in Betracht:

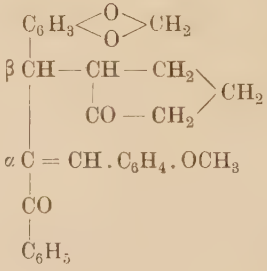
(1)



2-Anisyliden-β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon.

und

(2)



α-Anisyliden-β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon.

12. Kondensation von β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon mit Benzaldehyd.

4 g Diketon werden in etwa 200 g Alkohol gelöst, hierzu 4 g Benzaldehyd zugegeben. Zu dem gutgekühlten Gemisch wird alsdann 4 ccm 10 %ige Natronlauge zugesetzt. Nach darauffolgendem mehrtägigen Stehen bei Zimmertemperatur haben sich am Boden des Kolbens warzenförmige Kristallaggregate von bräunlichgelber Farbe angesetzt, während die Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt ist. Die Kristalle werden, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol und Wasser, aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert. Man erhält schwach gelbliche, kurze, dicke Prismen vom Fp. 128 130°. Diese sind leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, sowie in siedendem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther und Petroläther.

Die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure ist anfangs rein gelb, nach 1 Minute rotorange, nach 5 Minuten rotbraun.

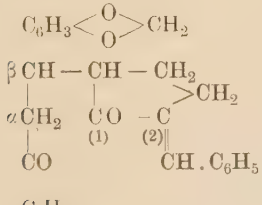
Wie aus folgender Analyse hervorgeht, hat sich 1 Mol. des Diketons mit 1 Mol. Benzaldehyd kondensiert.

I) 0,1437 g Substanz gab 0,4163 g CO_2 und 0,0746 g H_2O
II) 0,2150 g „ „ 0,6231 g CO_2 „ 0,1109 g H_2O

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_4$:	Gefunden: I	II
C = 79,25 %	79,01 %	79,07 %
H = 5,66 %	5,82 %	5,78 %

Aus dem Verhalten des Körpers gegen Brom-Chloroformlösung, sowie gegen sodaalkalische Permanganatlösung, ergibt sich, dass es sich um eine ungesättigte Verbindung handelt.

Folgende 2 Formeln kommen in Betracht:

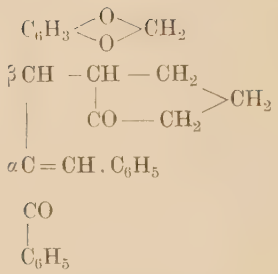


(I)

2-Benzyliden-β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon

und

(II)



α-Benzyliden-β-Cyklopentanonylpiperonylacetophenon.

Die Kondensation des Diketons mit Benzaldehyd geht nur bei Zimmertemperatur oder in der Kälte in der beschriebenen Weise vor sich.

Beim Erwärmen erhält man als Reaktionsprodukt die Dibenzylidenverbindung des Cyklopentanons in langen, gelben Nadeln vom Fp. 189°.

13. Der Körper $C_{37}H_{32}O_7$ (Fp. 275°).

Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Piperidin oder Diäthylamin auf die heisse Benzollösung eines Gemisches äquimolekularer Mengen von Cyklopentanon und Piperonylidenacetophenon in sehr geringer Menge. Die Lösung färbt sich bei weiterem Erwärmen allmählich dunkelbraun. Lässt man erkalten, so scheiden sich kleine Nadeln ab, die aus Benzol umkristallisiert bei 275° schmelzen.

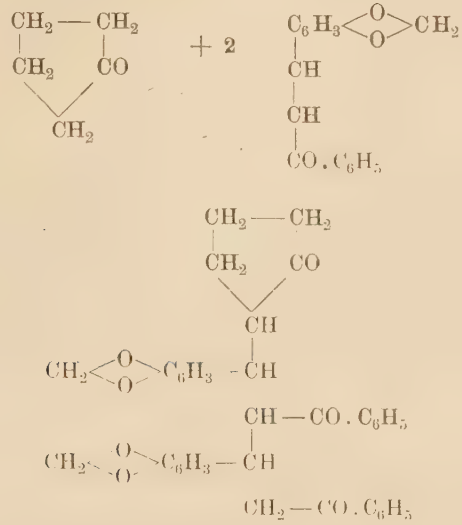
0,1433 g Substanz gab 0,3956 g CO_2 und 0,0722 g H_2O

Berechnet für $C_{37}H_{32}O_7$:	Gefunden:
C = 75,51 %	75,29 %
H = 5,44 %	5,65 %

Für eine weitere Analyse reichte das Material nicht aus.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich; von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit orangegelber Farbe aufgenommen, welche jedoch bald in eine rote übergeht.

Der hohe Schmelzpunkt, sowie die Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure lassen vermuten, dass es sich um ein 1,4',7-Triketon handelt,[1]) welches sich nach folgender Gleichung gebildet haben könnte:



Infolge der geringen erhaltenen Mengen habe ich weitere Untersuchungen mit diesem Körper nicht anstellen können.

Eine Lösung von Piperonylidenacetophenon in Benzol mit Piperidin, also ohne Cyklopentanon, erwärmt, gibt übrigens beim Erkalten keine Abscheidung.

[1]) Volland glaubt in ähnlichen Fällen ebenfalls die Entstehung einer solchen Verbindung annehmen zu müssen. Vergl. Diss. S. 22 und 47.

Vergl. auch von Kostanecki und Tambor, Ber. 29, 1495 (1896).

C. Anlagerung von Cyklopentanon an Anisylidenacetophenon.

1. Darstellung des Anisylidenacetophenons.

$$\begin{array}{l} C_6H_4.(OCH_3) \\ | \\ CH = CH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

(Methyläther des γ-Keto-α [4-oxyphenyl] γ-phenylpropens.)

Die Darstellung dieses ungesättigten Ketons ist zum ersten Male von F. G. Pond [1]), O. P. Maxwell und G. M. Normann ausgeführt worden. Die von diesen angegebene Vorschrift ist später [2]) modifiziert worden.

Eine Lösung von 48 g Anisaldehyd und 42 g Acetophenon in der ca. 4-fachen Menge 90 %igen Alkohols wird mit 50 ccm 40 %iger Natronlauge versetzt und das Gemisch nach tüchtigem Umschütteln in Eiswasser gestellt. Nach einer Stunde ist die ganze Masse zu einem festen Kristallbrei erstarrt. Diese Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Alkohol und Wasser gewaschen und schliesslich aus 90 %igem Alkohol oder besser aus Petroläther umkristallisiert. Sie sind von schwach grünlichgelber Farbe, in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht, in Ligroïn und Petroläther etwas schwerer

[1]) Journ. of the Am. Chem. Soc. 21,966 (1899).

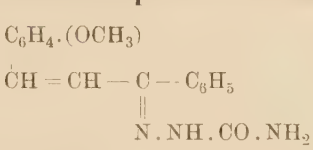
[2]) Journ. of the Am. Chem. Soc. 22,660 (1900). Nähere Angaben über die Änderung fehlen. Vergl. auch Cruikshanks, Diss. S. 44.

löslich. Den Schmelzpunkt fand ich nach mehrfachem Umkristallisieren konstant bei 75—76°. (Pond gibt 77—78° an.)

0,1758 g Substanz gab 0,5210 g CO_2 und 0,0945 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 80,67%	80,83%
H = 5,88%	6,02%

2. Einwirkung von Semicarbazid auf das Anisylidenacetophenon. Gewinnung des Anisylidenacetophenonsemicarbazons.

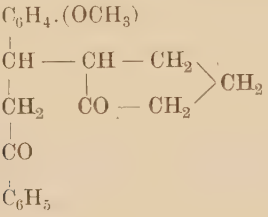


2,5 g des ungesättigten Ketons werden in 90%igem Alkohol gelöst und eine konzentrierte wässrige Lösung von 1,2 g (1 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat und 1,0 g Kaliumacetat zugegeben. Das Gemisch wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Tagen haben sich gelbe, kristallinische Massen abgeschieden, die abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert werden. Aus diesem erhält man das Semicarbazon in grossen, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 191—192°.

I) 0,1310 g Substanz gab 0,3312 g CO_2 und 0,0683 g H_2O
II) 0,0898 g „ „ 10,9 ccm N (757 mm, 16°)

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3O_2$:	Gefunden: I	II
C = 69,15%	68,94%	—
H = 5,76%	5,85%	—
N = 14,24%	—	14,10%

3. Einwirkung von Cyklopentanon auf Anisylidenacetophenon bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin. Gewinnung des β-Cyklopentanonylanisylacetophenons.



14 g Anisylidenacetophenon und 5 g Cyklopentanon (äquimolekulare Mengen) werden in einem Kolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Zu dem entstehenden, schwachgelblichen Öl werden 50 Tropfen Piperidin zugegeben und das Erwärmen noch etwa $^1/_2$ Stunde fortgesetzt. Nach Zusatz des Piperidins färbt sich die ölige Flüssigkeit sofort rötlichbraun, schliesslich dunkelbraun und beim Erkalten scheidet sich nichts aus.

Verwendet man an Stelle des Piperidins Diäthylamin, so ist ein längeres Erwärmen erforderlich; es scheidet sich sonst nach dem Abkühlen unverändertes Anisylidenacetophenon aus.

Das erhaltene rotbraune, zähflüssige Öl enthält das gesuchte 1,5-Diketon. Zur Entfernung des etwa unveränderten Cyklopentanons, sowie der leichtflüchtigen Basen empfiehlt es sich dasselbe im Wasserdampfstrom zu destillieren. Gewöhnlich — d. h. bei Innehaltung der gemachten Angaben — gelingt es nicht im Destillat nach dem von mir (Vergl. S. 83) angegebenen Verfahren Cyklopentanon nachzuweisen. Sonach ist dieses Keton vollkommen in Reaktion getreten.

Der Destillationsrückstand wird nun mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Das verbleibende dunkelbraune Öl ist in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht,

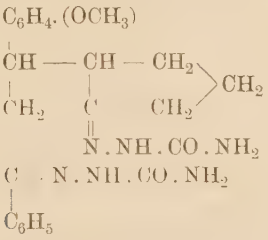
in Ligroïn und Petroläther schwer löslich. Beim Erkalten der heissgesättigten Lösungen scheiden sich stets schwach gelb gefärbte Öltropfen ab, die auch im Kältegemisch nicht kristallinisch erstarren. Auch andere Versuche aus der öligen Masse Kristalle zu erhalten, waren erfolglos.

Die Analyse lieferte auf die Formel des Diketons stimmende Werte.

0,1595 g Substanz gab 0.4565 g CO_2 und 0,0981 g H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_3$:	Gefunden:
C = 78,26%	78,03%
H = 6,83%	6,92%

4. Einwirkung von Semicarbazid auf das rohe, ölige 1,5-Diketon. Gewinnung des β-Cyklopentanonylanisylacetophenondisemicarbazons.



Zur alkoholischen Lösung von 5 g des rohen 1,5-Diketons wird die wässerige Lösung von 5,2 g (3 Mol) salzsaurem Semicarbazid und 4,6 g Kaliumacetat gegeben. Innerhalb 24 Stunden hat sich nur Chlorkalium abgeschieden, von dem abfiltriert wird. Es beginnt dann die Abscheidung des Semicarbazons, welche in 6 Tagen beendet erscheint. Die abgeschiedenen Kristalle erweisen sich unter dem Mikroskop als verfilzte feine Nädelchen. Sie werden abfiltriert, mehrfach mit Wasser, schliesslich mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus viel Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt

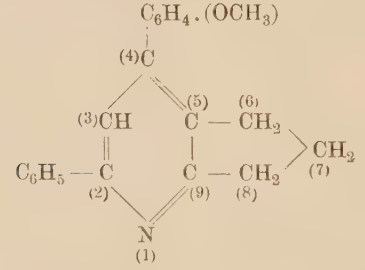
über 72 % der Theorie. Der erhaltene Körper ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, mit Ausnahme von Eisessig; er schmilzt bei 235—236° unter Zersetzung.

I) 0,1363 g Substanz gab 0,3150 g CO_2 und 0,0770 g H_2O
II) 0,2115 g „ „ 35,5 ccm N (754 mm, 16°)

Berechnet für $C_{23}H_{28}O_3N_6$:	Gefunden: I	II
C = 63,30 %	63,10 %	—
H = 6,42 %	6,33 %	—
N = 19,27 %	—	19,41 %

Aus diesem Disemicarbazon durch Spaltung mit Säuren zu dem reinen semicyklischen 1,5-Diketon zu gelangen, ist mir leider bei mehreren Versuchen nicht geglückt.

5. Darstellung des 2-Phenyl-4-anisyl-pyrhydrindens.



Diese Base entsteht sehr leicht, schon durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das ölige 1,5-Diketon in alkoholischer Lösung. Es war mir nicht möglich hierbei ein Oxim zu isolieren. Die beste Darstellungsweise ist die durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung auf das rotbraune Additionsprodukt.

8 g dieses Öles werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und 5,2 g (3 Mol.) salzsaures Hydroxylamin zugegeben. Die Flüssigkeit schäumt nach kurzem Erwärmen stark auf und färbt sich dunkel. Nach weiterem, ca. ½-stündigen Erwärmen wird dieselbe vorsichtig in verdünnte kalte Natron-

lauge gegossen. Es scheidet sich eine dunkelgefärbte Masse ab. Sie wird in heissem verdünnten Alkohol gelöst und kristallisiert beim Erkalten in federförmigen Aggregaten aus, welche schwach gelbe Farbe besitzen. Fp. 144—145°.

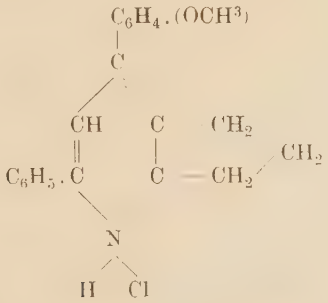
Die Base ist in Wasser unlöslich, in Äther, Essigester und Petroläther schwer, in Aceton, Alkohol, Benzol, Methylalkohol in der Wärme, in Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte leicht löslich.

Die exsiccatortrockene Substanz wurde analysiert:

I) 0,1756 g Substanz gab 0,5373 g CO_2 und 0.1020 g H_2O
II) 0,1590 g „ „ 0,4858 g CO_2 „ 0,0908 g H_2O
III) 0,2209 g „ „ 8,9 ccm N (759 mm, 16°)

Berechnet für $C_{21}H_{19}ON$:	Gefunden: I	II	III
C = 83,72%	83,45%	83,33%	—
H = 6,31%	6,51%	6,41%	—
N = 4,65%	—	—	4,70%

Das Hydrochlorat des 2-Phenyl-4-anisylpyrhydrindens.



Aus der absolut ätherischen Lösung der Base wird dieses Salz durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas erhalten. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhält man schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkt 218°.

0,2082 g Substanz gab 0,0922 g AgCl

Berechnet für $C_{21}H_{19}ON.HCl$:	Gefunden:
Cl = 10,53%	10,95%

Das Sulfat des 2-Phenyl-4-anisylpyrhydrindens.

Setzt man zu einer heiss gesättigten Lösung der Base in verdünntem Alkohol verdünnte Schwefelsäure im Überschuss zu, so scheiden sich beim Erkalten weisse, zu warzenförmigen Aggregaten gruppierte Kristallnadeln ab. Es gelingt jedoch nicht dieses Salz durch Umkristallisieren rein zu erhalten. In absolutem Alkohol ist es schon in der Kälte sehr leicht löslich, während es in verdünntem Alkohol nur bei Gegenwart von Säure beständig ist.

Das Pikrat des 2-Phenyl-4-anisylpyrhydrindens.

Mischt man absolut alkoholische Lösungen der Base (2 g) und Pikrinsäure (1,5 g), so scheiden sich augenblicklich gelbe Nadeln des Pikrates aus. Aus viel absolutem Alkohol umkristallisiert, schmelzen sie bei 185—186° unter Zersetzung.

I) 0,1193 g Substanz gab 11,0 ccm N (756,5 mm, 16°)
II) 0,2182 g „ „ 20,1 ccm N (756 mm, 16°)

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{27}H_{22}O_8N_4$:	I	II
$N = 10{,}57\,\%$	$10{,}70\,\%$	$10{,}67\,\%$

---

6. Der Körper $C_{32}H_{28}O_4$ (Schmelzpunkt 191—192°).

Bei längerer Einwirkung von Piperidin auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen Anisylidenacetophenon und Cyklopentanon bei Wasserbadtemperatur habe ich einmal die Abscheidung von Kristallnadeln in dem rotbraunen Öl beobachten können. Der Umstand, dass sich diese in Äther schwer lösten, erleichterte ihre Isolierung. Nach dem Umkristallisieren aus viel absolutem Alkohol zeigten die weissen, glänzenden Nadeln den Schmelzpunkt 191—192°.

Die Analyse dieses Körpers führte zu folgenden Zahlen:

I) 0,1503 g Substanz gab 0,4448 g CO_2 und 0,0822 g H_2O
II) 0,2364 g „ „ 0,6995 g CO_2 „ 0,1255 g H_2O

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_4$:	Gefunden: I	II
C = 80,67%	80,71%	80,70%
H = 5,88%	6,12%	5,95%

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durch Siedepunktserhöhung in Benzol wurde gefunden:

M = 430, 453, 466
im Mittel M = 450
Ber. f. $C_{32}H_{28}O_4$ M = 476

Der Körper ist in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester leicht löslich, schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Ligroïn. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich derselbe mit gelber Farbe auf, die Färbung geht jedoch bald in orange, schliesslich in rotbraun über. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich unveränderte Substanz aus.

Lässt man Piperidin längere Zeit auf Anisylidenacetophenon für sich bei Wasserbadtemperatur einwirken, so kann die Bildung des Körpers vom Fp. 191—192° nicht beobachtet werden, vielmehr erstarrt die in der Wärme gelbliche, ölige Masse beim Erkalten kristallinisch und diese Kristalle erweisen sich als unverändertes Keton.

Anfangs vermutete ich, dass es sich um Anisylidendiacetophenon handle. Ich stellte mir daher dieses Diketon dar, fand aber, dass dasselbe mit dem oben beschriebenen Produkt nicht identisch ist.

Da der Körper vom Fp. 191—192° eine Brom-Chloroformlösung nicht entfärbt, auch eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung durch ihn nicht verändert wird, er also als gesättigt anzusehen ist, so bleibt nur die Möglichkeit ihn als ein Polymeres des Anisylidenacetophenons aufzufassen, etwa von folgender Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.(OCH_3)-CH-CH-CO-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ C_6H_4.(OCH_3) \quad CH \quad CH \quad CO \quad C_6H_5 \end{array}$$

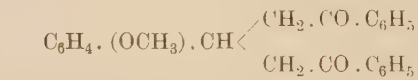
Ein dieser Formel entsprechender Körper das α-β-Diphenyl-γ-δ-benzoyltetramethylen:

ist von H. Wieland[1]) aus dem Benzylidenacetophenon gewonnen worden.

Ich versuchte die entsprechende Verbindung in analoger Weise auch aus dem Anisylidenacetophenon darzustellen, konnte jedoch hierbei keinen kristallinischen Körper erhalten.

Die Frage der Konstitution des bei 191—192° schmelzenden Produktes bleibt daher eine offene.

7. Kondensation von Anisylidenacetophenon mit Acetophenon. Gewinnung des Anisylidendiacetophenons.



5 g Anisylidenacetophenon und 10 g Acetophenon werden in 70 ccm Alkohol gelöst, 10 g 40%ige Natronlauge zugefügt und das Gemisch 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt.[2]) Die Flüssigkeit färbt sich dunkel und scheidet beim Erkalten ein dunkles Öl ab, das nach 24 Stunden kristallinisch erstarrt. Die Kristallmassen werden abfiltriert, mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren derselben erhält man das Anisylidendiacetophenon in Form von kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95—96°. Diese sind in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroläther schwer löslich.

[1]) Ber. 37, 1142 (1904).

[2]) Nach der Vorschrift von v. Kostanecki und G. Rossbach, Ber. 29, 1493 (1896).

I) 0,1406 g Substanz gab 0,4140 g CO_2 und 0,0794 g H_2O
II) 0,1462 g „ „ 0,4301 g CO_2 „ 0,0822 g H_2O

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_3$:	Gefunden: I	II
C = 80,45%	80,31%	80,23%
H = 6,15%	6,33%	6,30%

---

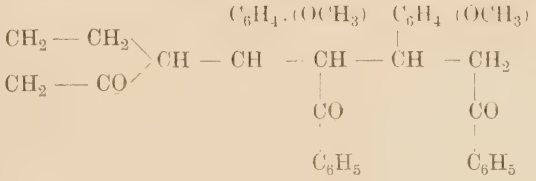
8. Der Körper $C_{37}H_{36}O_5$ (Fp. 225—228°).

Bei Versuchen der Addition von Cyklopentanon an Anisylidenacetophenon in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Piperidin entstand in geringer Menge ein Körper, der sich in weissen Nadeln abschied, die aus viel siedendem Benzol umkristallisiert, folgende Analysenzahlen gaben:

0,1243 g Substanz gab 0,3650 g CO_2 und 0,0745 g H_2O

Berechnet für $C_{37}H_{36}O_5$:	Gefunden:
C = 79,30%	80,08%
H = 6,43%	6,72%

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, welche sofort in rot umschlägt. Vermutlich ist er dem oben (S. 99) erwähnten Körper $C_{37}H_{32}O_7$ analog zusammengesetzt und besitzt die folgende Konstitution:



D. Versuche der Addition von Cyklopentanon an Zimmtsäureäthylester.

Wie bereits im Theoretischen Teil (S. 43) erwähnt, führten diese Versuche zu keinem Erfolg. Ich benutzte als Kondensationsmittel: Diäthylamin, Piperidin, Piperidinkarbonat, Cyankalium, Ammoniak, Kaliumacetat und Natriumäthylat, sowohl in alkoholischer Lösung, als auch in fester Form. Mischt man molekulare Mengen Zimmtsäureester und Cyklopentanon, und gibt eins der erwähnten Kondensationsmittel zu, so tritt bei Winterkälte fast gar keine Farbenänderung ein, bei gewöhnlicher Temperatur ist diese nur gering. Das erst farblose Gemisch färbt sich gelb. Bei Anwendung von Diäthylamin, Piperidin und trockenem Ammoniakgas färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Tagen dunkel, bei Verwendung von Piperidinkarbonat nur in geringem Masse. Cyankalium bewirkt erst beim Erwärmen eine dunkle Färbung, während Kaliumacetat ohne jeden Einfluss ist.

Die dunklen Flüssigkeitsgemische werden nun im Wasserdampfstrom destilliert. Hierbei geht das Cyklopentanon leicht, der Zimmtsäureester dagegen schwer über.

Die Destillation wird unterbrochen, wenn der grösste Teil des Esters übergegangen ist. Der im Kolben befindliche Rückstand ist dann dunkelbraun gefärbt. Man extrahiert mit Äther und trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das aber zum grösstem Teil aus Zimmtsäureester

besteht; denn es gibt beim Verseifen mit Natronlauge zimmtsaures Natrium, dieses mit Säuren Zimmtsäure vom Schmelzpunkt 133°.

Der bei weitem grösste Teil des Esters ist also unverändert geblieben.

Werden die mit Piperidin, Diäthylamin bezw. Piperidinkarbonat versetzten Gemische längere Zeit erwärmt, so hat dies keine andere Wirkung, nur tritt die Dunkelfärbung rascher ein.

Trockenes Natriumäthylat wirkt auf ein Gemisch molekularer Mengen von Zimmtsäureester und Cyklopentanon überhaupt nicht ein. Wird es in alkoholischer Lösung verwendet, so wirkt es verseifend auf den Ester unter Abscheidung von zimmtsaurem Natrium. Cyankalium wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen verseift es den Ester.

E. Versuche der Addition von Cyklopentanon an Zimmtsäurenitril.

In der Annahme, dass sich vielleicht das Zimmtsäurenitril besser als der Ester für eine Reaktion mit Cyklopentanon eignen würde, habe ich auch mit diesem Versuche angestellt, leider ohne Erfolg. Nach den Ergebnissen der unter (D) beschriebenen Versuche glaubte ich mich auf die Verwendung von Piperidin und Diäthylamin als Kondensationsmittel beschränken zu können.

Das Zimmtsäurenitril stellte ich nach den Angaben von G. Krüss[1]) und E. Fiquet[2]) her.

Äquimolekulare Mengen Zimmtsäurenitril und Cyklopentanon werden mit den erwähnten Basen versetzt und zunächst in der Kälte stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich nach einigen Tagen dunkler. Bei Zimmertemperatur zeigt sich dieselbe Erscheinung. Nach mehrmonatigem Stehen werden die Gemische wie diejenigen der Versuche mit Zimmtsäureester behandelt.

Es ergibt sich, dass der grösste Teil des Nitrils unverändert bleibt. Ich habe einen Teil der Lösungen über 1 Jahr stehen lassen, ohne irgendwelche Änderungen konstatieren zu können.

---

[1]) Ber. 17, 1768 (1884).

[2]) Ann. chim. phys. [VI.] 29, 463 (1884).

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen von R-Methylcyklohexanon und Piperonylidenacetophenon entstehen vornehmlich zwei optisch aktive stereoisomere semicyklische 1,5-Diketone von verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Beide Diketone geben mit Semicarbazid Disemicarbazone, mit Hydroxylamin Oxime mit verschiedenen Eigenschaften und verschiedenem Drehungsvermögen. Sie erweisen sich dadurch als wahre 1,5-Diketone.

Bei der trockenen Destillation werden sie leicht in ihre Komponenten gespalten. Beide geben hierbei neben unverändertem Piperonylidenacetophenon, von gleichem Schmelzpunkt, rechtsdrehendes Methylhexanon.

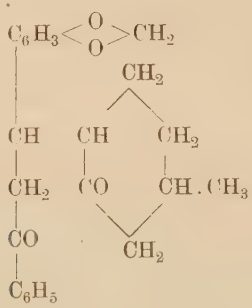
Ihre chemische und optische Verschiedenheit ist daher nicht bedingt durch das im Methylhexanonrest vorhandene asymmetrische Kohlenstoffatom, sondern durch die bei der Synthese der Diketone neu hinzugetretenen asymmetrischen Komplexe.

Bei der Oxydation erhält man rechtsdrehende β-Methyladipinsäure, also dieselbe Säure, welche auch beim Oxydieren von R-Methylhexanon entsteht. Nach Abspaltung der synthetisch erzeugten asymmetrischen Komplexe kommt also auch hierbei wiederum die Drehungstendenz des aus dem aktiven (R-)Methylhexanon stammenden asymmetrischen Kohlenstoffatoms zur Geltung.

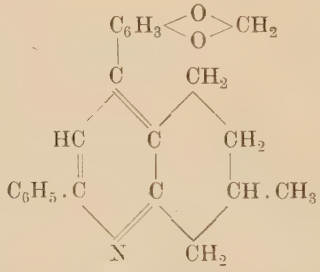
Durch die Entstehung der β-Methyladipinsäure ist auch

die Konstitution der stereoisomeren Diketone unzweideutig aufgeklärt.

Sie ist die folgende:



Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat entsteht aus beiden semicyklischen Diketonen die gleiche bicyklische Base, ein Derivat des Bz-Tetrahydrochinolins



mit gleichem chemischen und physikalischen Verhalten und gleichem optischen Drehungsvermögen.

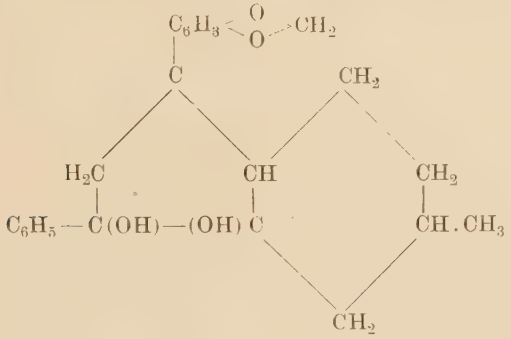
Nicht nur die aus beiden Diketonen gewonnenen Basen erweisen sich als vollkommen identisch, auch ihre Pikrate besitzen die gleichen chemischen und optischen Eigenschaften.

Diese Tatsache steht ebenfalls in vollem Einklang mit der Theorie, denn bei der erwähnten Ringschliessung verschwinden die bei der Diketonsynthese erzeugten asymmetrischen Komplexe.

Das optische Verhalten der aus beiden Diketonen erhaltenen Basen wird also lediglich bedingt durch die Gegenwart desjenigen asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welches dem

R-Methylhexanon entstammt. Dieses übt aber natürlicher Weise in beiden Fällen die gleiche Wirkung aus.

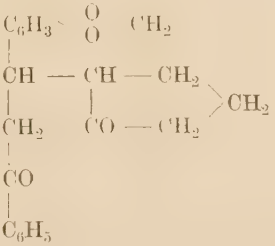
Bei der Reduktion der Diketone findet intramolekulare Pinakonsynthese unter Bildung bicyklischer Diole statt. Die auf diese Weise aus beiden Diketonen erhaltenen Hydrindenderivate besitzen, ganz entsprechend der Theorie, verschiedenes chemisches und physikalisches Verhalten.



Sie enthalten 5 asymmetrische Kohlenstoffatome. Von den nach der Theorie von jedem Diketon zu erwartenden 8 Isomeren ist nur je eins in fester Form isoliert worden.

---

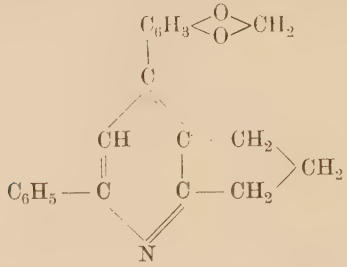
2. Cyklopentanon reagiert mit Piperonylidenacetophenon bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin leicht unter Bildung eines natürlicherweise inaktiven, semicyklischen 1,5-Diketons.



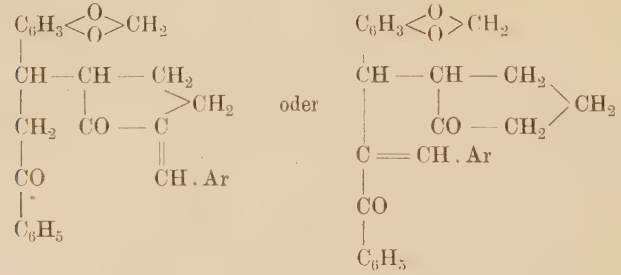
Bei Gegenwart von Natronlauge verlaufen die Reaktionen nicht einheitlich.

Das Diketon kann nur durch Spaltung aus dem Disemicarbazon in reinem, kristallisierten Zustand gewonnen werden.

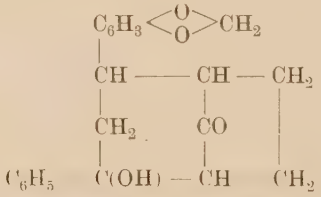
Es erweist sich als wahres Diketon; denn man erhält ausser dem Disemicarbazon ein Dioxim, sowie ein Pyrhydrindenderivat:



Mit Aldehyden liefert das Diketon Kondensationsprodukte, welche sich als ungesättigte Verbindungen erweisen:



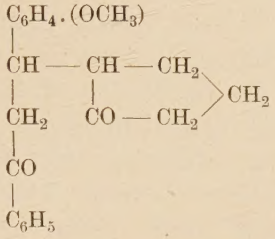
Diese Tatsache ist ebenfalls ein Beweis für die Diketonnatur der durch Kondensation von Cyklopentanon mit Piperonylidenacetophenon erhaltenen Verbindung anzusehen. Hätte diese die Formel eines Ketoenols,



dann wäre die Entstehung der erwähnten ungesättigten Verbindungen nicht zu erklären.

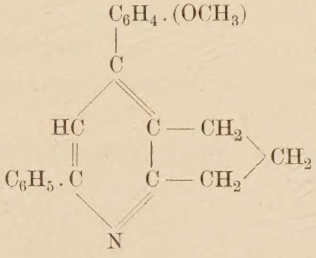
3. Cyklopentanon und Anisylidenacetophenon kondensieren sich leicht bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin.

Aus dem Reaktionsprodukt war kein kristallinisches 1,5-Diketon zu erhalten, doch lässt sich die Gegenwart eines solchen mit Hilfe von Semicarbazid nachweisen. Man bekommt in guter Ausbeute ein Disemicarbazon, womit bewiesen ist, dass ein wahres 1,5-Diketon



entstanden war.

Dies wird ausserdem durch die Entstehung eines Pyrhydrindenderivates



bewiesen, das bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das in alkoholischer Lösung befindliche rohe semicyklische 1,5-Diketon in der Wärme leicht gebildet wird.

---

4. Weder Zimmtsäureäthylester, noch Zimmtsäurenitril reagieren bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin in analoger Weise mit dem Cyklopentanon.

Lebenslauf.

Ich, Oscar Curt Striegler, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde geboren am 7. März 1879 in Grimma. Den ersten Unterricht erhielt ich auf der höheren Bürgerschule, später auf der Realschule meiner Vaterstadt, welche ich Ostern 1895 mit dem Reifezeugnis verliess, um in die Chemisch-Technische Abteilung der Kgl. Sächs. höheren Gewerbschule (jetzigen Gewerbe-Akademie) zu Chemnitz einzutreten. Michaelis 1898 verliess ich diese Anstalt mit dem Absolutorial-Zeugnis und war während der drei folgenden Jahre in Harburg (Elbe), Crimmitschau und Rosslau (Anhalt) als Chemiker tätig.

Im Oktober 1901 bezog ich die Universität Leipzig, um meine Studien fortzusetzen. Ich bestand am 2. Juni 1902 das Verbandsexamen und begann dann mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit.

Während meiner Studienzeit in Leipzig hörte ich Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Credner, Des Coudres, Heller, Ley, v. Oettingen, Ostwald, Rassow, Stobbe, Wiener, Wislicenus†, Woltereck und Zirkel und arbeitete praktisch in den Laboratorien der Herren Professoren Wislicenus†, Hantzsch und Wiener.

Gern ergreife ich die Gelegenheit meinen hochverehrten Lehrern auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. Dreverhoff in Grimma, der mir während der Sommerferien 1903 und 1904 bereitwilligst einen Arbeitsplatz in seinem Institut zur Verfügung stellte, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.